JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, v. BIBRA, BREITHAUPT, ENGELHARDT, GLOCKER, HERRMANN, LAMPADIUS, MARCHAND, OSANN, PRECHTL, WERDMÜLLER v. ELGG, WERNER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

ZWÖLFTER BAND.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, v. BIBRA, BREITHAUPT, ENGELHARDT, GLOCKER, HERRMANN, LAMPADIUS, MARCHAND, OSANN, PRECHTL, WERDMÜLLER v. ELGG, WERNER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

ZWÖLFTER BAND.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

22444

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1837.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des zwölften Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zur Pyrotechnik.

I. Ueber bessere und billigere Stabeisenfabrication und Erklärung des Processes, welcher bei Anwendung des Schafhäutl'schen Mittels im Puddlingsofen stattfindet. Vom Bergverwalter Engelhardt. S. 1—8.

Schafhäutl's Versicherung, auch aus dem schlechtesten Roheisen gutes Stabeisen erzeugen zu können 1. Mittel, dieses zu bewirken 2 u. 3. Engelhardt's Vorschlag, Salpeter bei der Heerdfrischerei anzuwenden 3. Dadurch wurde keine Verbesserung des Stabeisens bewirkt 4. Was erforderlich ist, um Schwefel, Phosphor und Arsenik beim Frischprocesse aus der Roheisenmasse zu entfernen 4. Dieses Erforderniss leistet zum Theil Chlorgas 4 u. 5. Noch mehr Wasserstoffgas 5. Der Wasserstoff muss auf der im Flusse befindlichen Roheisenmasse durch Zersetzung des Wassers erst gebildet werden 5. Grosse Vortheile der Zersetzung von Wasser auf der zu puddelnden Eisenmasse 6. Anwendung des Wassers in den gewöhnlichen Frischheerden 6. Diese Anwendung ist bei den Puddlingsöfen leichter und zweckmässiger als bei der Heerdfrischerei 6 u. 7. Einige Erfahrungssätze zur Widerlegung der Einwendung, als sei das angegebene Verfahren in der Praxis nicht auszuführen 7 u. 8. Vortheilhafteste Zeit zur Anwendung des Wassers im Puddelofen 8.

II. Ueber die Anwendung des Wasserdampfes zur Ersparung von Brennmaterial. Von Dr. A. Fyfe. S. 9—21.

Wird Wasserdampf bei Ausschluss der Luft über rothglühende Holzkohle geleitet, so entwickelt sich eine brennbare Gasart, von Einigen als ein Kohlenwasserstoff betrachtet 9. Ueber die sich entwickelnde Gasart, wenn Wasserdampf über weissglühende Holzkohle geleitet wird 9. Verfahren des Verfassers, um das erstere Gas zu erhalten 9 u. 10. Vermischung des Gases mit Chlor 10 u. 11. Das fragliche Gas enthält nur sehr wenig Kohlenwasserstoff 11. Die gasförmige Flüssigkeit ist blos ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff 11. Zusammensetzung des Gases 11. Beweis dafür 12. Beweis für den Sauerstoffgehalt des Gases 12. Benutzung des

Wassers als Brennmaterial und Versuche damit 13. Nothwendig ist freier Zutritt der Luft dabei 14. Versuche, um zu ermitteln, ob die gewonnene Wärme blos in derjenigen besteht, welche der Dampf zuführt, oder ob sie noch durch eine andere Quelle erhöht wird 14 u. 15. Resultate dieser Versuche 15. Verhältnisse der Mengen des verzehrten Brennmaterials bei und ohne Dampf 16. Anderes Verfahren, welches günstigere Resultate liefert 17. Widerlegung der Einwendungen gegen die Anwendung des Dampfes zur Vermehrung der Hitze 17 u. 18. Ueber Mushet's Methode den Wasserdampf zu diesem Zwecke in Anwendung zu bringen 19. Bemerkungen des Verfassers darüber 20. Versuche mit Hochdruckdampf 20 u. 21.

Zur Färbechemie.

I. Ueber einige Eigenschaften des Krappfarbstoffes. Von Gustav Schwartz. S. 22—32.

Das beste Mittel zur Ausziehung des Krapppigmentes ist schwefelsäurehaltiger Alkohol 22. Verfahren bei dieser Operation 22 u. 23. Die mit dem Extract erhaltenen Farben unterscheiden sich durchaus nicht von denjenigen, welche man beim gewöhnlichen Krappfärben erhält 23. Versuche, um die Haltbarkeit dieser Farben kennen zu lernen 24 u. 25. Die Resultate sind nicht günstig 25. Versuche, um zu ermitteln, ob der reine Farbstoff des Krapps eine innige Verbindung mit den fetten Säuren bilde 25 u. 26. Die fetten Säuren wirken als Schutzmittel nur in geringem Grade, nebst Versuchen 26. Untersuchung der pulverförmigen Farbstoffe, und zwar Abziehung des Farbstoffes von zwei Zeugen, einem geschönten und einem nicht geschönten 27. Behandlung der dadurch erhaltenen beiden Niederschläge 27. Resultate dieser Versuche 29. Hauptresultate, die sich aus sämmtlichen Versuchen ergeben 30. Bericht Schlumberger's über diese Abhandlung 30—32.

II. Ueber den Einfluss, welchen die Bestandtheile, die der Indig, ausser dem blauen Farbstoffe, enthält, beim Färben äussern. S. 32—47.

Beantwortung dieser Preisfrage von Philipp Schwarzenberg und Prüfung der Abhandlung durch Gustav Schwartz 32. Verschiedene Substanzen des künstlichen Indigo 32. Reinigung des Indigs 33. Des Verfassers Versuche mit gereinigtem Indig, an sechs Mustern angestellt 33 u. 34. Untersuchung der Vitriolküpe 34. Bodensatz der Küpe 34. Versuche des Berichterstatters zur Prüfung der Angaben des Verfassers 35. Versuche mit krystallisirtem Indig und solche mit käuflichem Indig 35. Verfahren bei der Sublimation des Indigs 35. Resultat dieser Versuche 36. Untersuchung der Vitriolküpe 36 u. 37. Untersuchung der Frage, ob sich das

rothe Harz beim Färben auf die Baumwolle niederschlage und auch nach der Reinigung darauf zurückbleibe 37. Schlussfolgerungen des Verfassers 38. Phil. Schwarzenberg's Abhandlung; Methode zur Reinigung des Indigblau's 39 u. 40. Reinigung des rückständigen Indigblau's durch Desoxydation 40 u. 41. Klare Flüssigkeit der Küpe 41. Bodensatz der Küpe 42. Versuch in Bezug auf den Indigleim und das Indigbraun 43. Andere Versuche, wobei statt 9 Gran ungereinigten Indigs 5 Gran reines Indigblau angewendet wurden 44. Versuche, um zu erkennen, ob Indigroth in der Küpe aufgelöst sei 45. Prüfung der Dauerhaftigkeit der Muster 45 u. 46. Resultate aller dieser Versuche 46 u. 47. Einige Versuche mit sublimirtem Indigblau 47.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Einige Ideen über Heizung der Zimmer nach dem gegenwärtigen Standpuncte der Physik. Von G. Osann. S. 48—53.

Allgemeine Bemerkung über die Anwendung der Wissenschaften auf das Leben 48 u. 49. Gesichtspuncte bei der Frage über Verbesserung der Einrichtung zur Heizung der Wohnungen 49. Heizung von Räumen von sehr grosser Ausdehnung 49. Heizung einzelner Wohnungen 50. Verbesserungen dabei 50. Der Heerd der Oefen muss mit der Bodenfläche des Zimmers gleichgestellt werden 50. Zuführung der erwärmten Luft aus den untern Oefen in die obern 51 u. 52. Vermeidung schädlicher Räume 52 u. 53.

2) Bereitung des Vitrum antimonii. Von A. Werner. S. 53 u. 54.

Bereitungsweise 53. Vier verschiedene quantitative Verhältnisse, wodurch vier verschiedene Farbennüancen des Spiessglanzglases erzeugt werden 54.

3) Bereitung von kohlensaurem Lithion aus Lepidolith. Von A. Werner. S. 55 u. 56.

Verhältnisse der Menge Lepidolith und Aetzkalk 55. Verfahren zur Bereitung des kohlensauren Lithions 55 u. 56.

4) Neues Reagens für Salpetersäure. Von J. W. Bailey. S. 56—58.

Dieses Reagens ist Cyanquecksilber-Jodkalium 56. Bereitung desselben 56. Eigenschaft, welche dieses Salz zum Reagens für Salpetersäure macht 57. Substanzen, welche das Salz röthen, und die es schwärzen 57. Methode bei Anwendung dieses Reagens 57 u. 58.

5) Ueber einige Cyanverbindungen. S. 58—60.

Natriumeisencyanid, seine Darstellung und Eigenschaften 58. Ammoniumeisencyanid, Magnesiumeisencyanid, Calciumeisencyanid,

ihre Darstellung und Eigenschaften 59. Kaliumbaryumeisencyanid, seine Darstellung, Eigenschaften, nebst Analyse 59 u. 60.

6) Neue Arsenikverbindungen. S. 61 u. 62.

Basisch arseniksaures Quecksilberoxydul, neutrales arseniksaures Quecksilberoxydul, ihre Darstellung und Eigenschaften 61.

7) Ueber den Chlorcyanäther und das chlorcyansaure Methylen. Von G. Aimé. S. 62—64.

Chlorcyanäther, seine Darstellung und Eigenschaften 62 u. 63. Chlorcyansaures Methylen, Darstellung und Eigenschaften 63 u. 64.

8) Auflöslichkeit des Quecksilbergases in Wasser. S. 64.

Das Wasser ist im Stande, Quecksilberdampf aufzulösen 64.

Zweites Heft.

Zur analytischen Chemie.

Ueber die Zusammensetzung und den Gebrauch des Filtrirpapiers. Von Ph. O. Werdmüller v. Elgg. S. 64—98.

Unregelmässigkeiten waren dem Verfasser im Verlaufe chemischer Operationen aufgestossen 65. Eine bei der analytischen Bestimmung von Kupferoxyd vorkommende vermochte ihn, die Sache näher zu untersuchen 65 u. 66. Der Verfasser findet dabei, dass die Filterasche bedeutend weniger wog als sie sollte 66. Bestimmung der Menge von Asche des Filtrirpapiers durch mehrere Versuche 66. Wirkung der Säuren auf das Papier so wie der ätzenden Lauge 67. Versuch mit 10 Proben Papier, um zu bestätigen, dass ein sowohl mit Lauge als mit Säure behandeltes Papier gar keine Asche zurücklassen darf 68 u. 69. Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass sowohl bei quantitativen als qualitativen Analysen die Bestandtheile des Filtrirpapiers in Erwägung kommen müssen 69. Qualitative Analyse der Asche des Filtrirpapiers, nebst dem dabei beobachteten Verfahren 70 u. 71. Bestandtheile der Asche und Folgerungen daraus 72. Quantitative Analyse der Asche, uncorrigirt, nebst Verfahren 73 u. 74. Resultate 75. Quantitative Analyse der Asche, corrigirt; Sand, Kieselerde 75; Thonerde, Eisenoxyd 76; Kalkerde, Talkerde 77. Resultate der corrigirten und uncorrigirten Analyse zusammengestellt 78. Auswaschen der Filter mit einer verdünnten Säure zur Verhütung der obigen Fehler 79. Aetzlaugen entziehen dem Papiere die Kieselerde, Säuren aber alle andern Erden, nebst Beweis dafür 79 u. 80. Ueber das Wasser, als einen besondern Bestandtheil des Filtrirpapiers, und über die Schwierigkeiten, das Gewicht desselben aufzufinden 80 u. 81. Mittel,

um diese Schwierigkeiten zu vermeiden 81 u. 82. Zurichtung eines Probefilters, um zu den Gewichtsbestimmungen der Filter zu dienen, die aus derselben Sorte Papier bestehen 83. Allgemeine Bemerkungen über die Bestandtheile des Filtrirpapiers und deren Herkunft, und zwar über die Hadern 83 u. 84. Zerschneidung derselben und ihre Behandlung im Holländer 84 u. 85. Behandlung der zerkleinerten Hadern in dem mit Wasser zuvor angefüllten Holländer 86. Fernere Behandlung des entstandenen Halbzeuges nach erfolgter Abtrocknung im Holländer 87 u. 88. Aus dem Holländer wird der nunmehr entstandene Ganzzeug in wasserdichte Kästen zur weitern Verarbeitung abgelassen 88. Aschenbestandtheile des Filtrirpapiers sind zweierlei Ursprungs 89. Diejenigen, welche schon in dem verwendeten Faserstoffe vorhanden waren, werden für die gleiche Papiersorte immer dieselben sein 89 u. 90. Diejenigen, die erst bei Erzeugung des Papiers hinzukommen, sind nicht immer dieselben 91. Unterschied in dem Gehalte an Eisenoxyd 92. Das Wasser, als eine Quelle der Verunreinigung des Papiers 93. Verschiedene Arten, das Papier künstlich zu verunreinigen 94. Ueber eine Stelle aus Berzelius's Werk über die Anwendung des Löthrohres, worin über den Kupfergehalt des Papiers gesprochen wird 95 u. 96. Aufklärung über den Ursprung dieses Kupfers 96 u. 97. Ueber das vielbelobte Josephpapier 97 u. 98.

Organische Chemie.

I. Ueber die Naphthalinschwefelsäure. Von V. Regnault. S. 99—108.

Aus der Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin entspringen zwei Säuren, deren Darstellung angegeben wird 99. Faraday's und Liebig's Analysen des naphthalinschwefelsauren Baryts 100. Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Naphthalin 101. Untersuchung des naphthalinschwefelsauren Baryts 102. Die Bestimmung des Schwefels bei derselben 102. Analyse des schwefelsauren Baryts 102 u. 103. Versuche, um zu bestimmen, bei welchem Wassergehalte die Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin aufhörte 103 u. 104. Eigenschaften des naphthalinschwefelsauren Baryts 104. Ueber das naphthalinschwefelsaure Blei, nebst Analyse 105. Darstellung der basischen Salze, welche die Naphthalinschwefelsäure mit dem Bleioxyde bilden kann 105 u. 106. Ueber das naphthalinschwefelsaure Kupfer, Silber und Kali 106. Analyse des letztern Salzes 106 u. 107. Darstellung und Analyse der freien Naphthalinschwefelsäure 107. Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das Naphthalin 108.

II. Von der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff und einer neuen

Isomerie der Schwefelweinsäure. Von V. Regnault. S. 109–119.

Vorherige Befreiung des Doppeltkohlenwasserstoffes von Aether- und Alkoholdampf und Verfahren, um diess zu bewirken 109. Ueber die bei der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff sich zuerst bildende feste Substanz 109. Behandlung dieser Substanz und Analyse des dabei erhaltenen Salzes 109 u. 110. Eigenschaften und Analyse des Kupfer- und Kalisalzes 111. Bei der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas erzeugt sich kein Nebenproduct 111 u. 112. Das Verhalten des Doppeltkohlenwasserstoffes wirft das hellste Licht auf die Aethertheorie 113. Des Verfassers Ansichten über die Isäthionsäure 113 u. 114. Einwendungen gegen Liebig's Ansichten über die Zusammensetzung der Isäthionsäure 114. Eigenschaften und Analyse des isäthionsauren Ammoniaks 115. Ueber eine neue der Schwefelweinsäure isomerische Säure und Benennung derselben, sie wird Althionsäure genannt, nebst Darstellung 116 u. 117. Darstellung des althionsauren Baryts 117. Analyse desselben 118. Untersuchung des althionsauren Kalkes, Kupfers, Ammoniaks 118. Vergleichung der Althionsäure und der Aethionsäure von Magnus 119.

III. Ueber die künstliche Bildung der Ameisensäure. S. 120–124.

Döbereiner's Darstellung der Ameisensäure 120. Döbereiner's Erklärung des dabei vorgehenden Processes, nebst Gründen zur Widerlegung derselben 120 u. 121. Vergleichung des Processes bei der künstlichen Bildung der Ameisensäure mit dem Vorgange bei der Verwandlung des Alkohols in Kohle und ölbildendes Gas 121 u. 122. Zusammenstellung der Formeln verschiedener Körper zur Begründung dieser Ansicht 122. Das vollkommenste Verfahren zur Darstellung starker Ameisensäure 123.

Nachschrift vom Herausgeber 124.

Miltheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Alkalien durch kohlensauren und schwefelsauren Baryt. S. 125 u. 126.

Die vollkommene Zersetzbarkeit der schwefelsauren Alkalien durch kohlensauren und phosphorsauren Baryt ist, nach Gossmann's Versuchen, wieder zweifelhaft geworden 125 u. 126.

2) Ueber die Gährungsfähigkeit des Milchzuckers. S. 126 u. 127.

Hess ist der Meinung entgegengetreten, dass der Milchzucker gährungsunfähig sei, nebst einem Versuche, der ihn auf diese Mei-

nung führte 126 u. 127. Zweifel gegen diese Ansicht vom Herausgeber 127.

3) Tropfbarflüssiges Chlor. S. 128.

Methode, sich zu jeder Jahreszeit liquides Chlor zu verschaffen 128.

Drittes Heft.

Eisen und Stahl.

I. Ueber die Versuche von Schönbein, das Verhalten des Eisens gegen den Sauerstoff betreffend. Von G. Osann. S. 129—141.

Allgemeine Bemerkungen über Wissenschaft und Praxis 129. Zusammenstellung der einfacheren Versuche über die Indifferenzirung des Eisens gegen den Sauerstoff, und zwar Versuche mit gewöhnlichem Eisendraht 130. In welchen Fällen Eisendraht nicht angreifbar gegen Salpetersäure gemacht wird 130—132. Auf welche Weise die Passivität des Eisens wieder aufgehoben werden kann 132 u. 133. Anführung einiger dabei vorkommenden bemerkenswerthen Umstände 133. Aufstellung einiger Fragen, welche durch die verschiedenen Theorien beantwortet werden müssen 134. Faraday's Hypothese über diese Erscheinungen 134 und 135. Mousson's Hypothese darüber 135 u. 136. Fischer's Hypothese darüber 136 u. 137. Versuch, welcher direct nachweist, dass beim Eintauchen des Eisens in Salpetersäure ein elektrischer Strom entsteht 137. Versuch über die Passivirung des Eisens in Gefässen, welche verbunden waren 138. Unterschied zwischen dem Verhalten der Salpetersäure zum Eisen und des Eisens gegen Kupfervitriollösung 139 u. 140. Auf welche Weise der passive Zustand des Eisens aufgehoben werden kann 140 u. 141.

II. Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls. Von Stengel. S. 142—155.

Der Schwefelgehalt wurde bei des Verfassers früheren Versuchen äusserst abweichend gefunden, nebst dem Grunde dieser Verschiedenheit 142. Durch neue Versuche gelangte der Verfasser zu der Ueberzeugung, dass die Ursache des grössern Schwefelgehaltes darin liege, dass in der zu dem Versuche verwendeten Salzsäure schweflige Säure vorhanden war 143. Was sich auch bei angestellten Versuchen ergab 144. Bei der Auflösung von Zink in Salzsäure wird die in derselben vorhandene schweflige Säure von dem sich entwickelnden Wasserstoffe zerlegt und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff 144. Eine ausführliche Bemerkung über diese Erscheinung 145. Je mehr die Salzsäure verdünnt wird, desto weniger Schwefelwasserstoff entwickelt sich 146. Dadurch wird einiges

Licht auf die vorkommenden Erscheinungen bei der Untersuchung der Eisen- und Stahlarten in Betreff des Schwefelgehaltes geworfen 146 u. 147. Des Verfassers früherer Irrthum entsprang daher durch Anwendung einer von schwefliger Säure verunreinigten Salzsäure 147. Tabelle über den Gehalt verschiedener Eisen- und Stahlarten an Schwefel 148—152. Einige Bemerkungen zu dieser Tabelle in Betreff des Eisens 152 u. 153. Einige Bemerkungen zu dieser Tabelle in Betreff des Stahles 153—155. Die aus dieser Untersuchung hervorgehenden Hauptresultate 155.

Zur geognostischen und mineralogischen Chemie.

I. Untersuchung des Nauheimer Mineralwassers. Von Dr. R. Bunsen. S. 156—166.

Allgemeine Bemerkungen über dieses Mineralwasser so wie über die Analyse der Mineralwässer überhaupt 156. Aufstellung eines bei der Untersuchung derselben zu befolgenden Grundsatzes 157. Es fand sich keine zweifach-kohlensaure Magnesia in diesem Wasser, die in keinem Mineralwasser von dem Verf. gefunden wurde 158. Resultate der Untersuchung des Mineralwassers aus dem Bohrloche No. I. 159—161. Resultate der Untersuchung des Mineralwassers aus dem Bohrloche No. II. 162—164. Bestandtheile des Mineralwassers aus dem Bohrloche No. I. 165, so wie aus dem Bohrloche No. II. 165 u. 166.

II. Analyse fossiler Knochen von Schwebheim bei Schweinfurt. Vom Freiherrn E. v. Bibra. S. 166—173.

Beschreibung des Fundortes 166 u. 167. Beschreibung der Knochen 167. Behandlung derselben mit verschiedenen Körpern 168. Resultate der qualitativen Analyse 169. Quantitative Analyse, und zwar Behandlung mit verschiedenen Körpern 169 u. 170. Fortsetzung dieser Behandlung 170 u. 171. Resultate der quantitativen Analyse 172 u. 173.

III. Ueber den Halloyit aus Oberschlesien. Von E. F. Glocker. S. 173—182.

Der schlesische Halloyit bietet neue Seiten der Beobachtung dar 173. Beschreibung des Minerals 174 u. 175. Verhalten gegen Luft 175; gegen Wasser 176 u. 177; gegen Reagentien 177. Vorkommen 178. Gebrauch 179. Verwandtschaft mit andern Substanzen 179. Chemische Untersuchung des oberschlesischen Halloyits vom Herrn Apotheker Oswald in Oels 180 u. 181. Resultat der Analyse 182.

IV. Ueber das Krystallsystem des Nickelkieses. Von E. F. Glocker. S. 182—184.

Verschiedenheit der Meinung hinsichtlich der Krystallform desselben 182 u. 183. Beschreibung zweier Exemplare nach ihrer Krystallform 183 u. 184.

V. Nachträgliche Kenntniss von dem schweren Uran-Erz, kürzer Schweruranerz. Von August Breithaupt. S. 184.

Untersuchung einiger Stücke desselben aus Böhmen 184.

VI. Edwardsit, ein neues Mineral. S. 185 u. 186.

Krystallform, Spaltbarkeit, Glanz, chemisches Verhalten desselben 185. Vorkommen 185 u. 186. Analyse 186.

VII. Ueber den Ozokerit. S. 186 u. 187.

Frühere Beschreibung desselben durch Glocker, nebst Berichtigung einiger Irrthümer Malaguti's in seiner Abhandlung über denselben 186 u. 187.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Wirkung des salpetersauren Alkohols so wie des salpetersauren Holzgeistes auf Jod und Brom. Von G. Aimé. S. 188—190.

Beim Zusammenbringen von Alkohol, Schwefelsäure und Jod entwickelt sich eine ölartige Flüssigkeit 188. Mittel, sich dieselbe zu verschaffen 188. Beschreibung derselben und Verhalten gegen verschiedene Körper 189. Wirkung des Methylenhydrats und der Salpetersäure auf Jod und Brom 189. Chloromethylöl 189 u. 190.

2) Bestimmung des Stärkmehlgehaltes in den Kartoffeln. S. 190—192.

Der Stärkmehlgehalt der Kartoffeln lässt sich aus ihrem specifischen Gewichte finden 190. Die specifischen Gewichte verschiedener Kartoffelsorten 191 u. 192.

Viertes Heft.

Kohlenstoffverbindungen.

I. Rhodizonsäure, eine neue Oxydationsstufe des Kohlenstoffes. S. 193—230.

Einleitende Bemerkungen über die Entdeckung dieser neuen Säure durch Dr. Heller 193. Das beim Auflösen des Kohlenoxydkaliums in Wasser sich bildende rothe Kalisalz enthält Rhodizonsäure 193. Ueber das Geschichtliche dieser Entdeckung 193—195. Darstellung dieser Säure 195. Eigenschaften derselben 196. Verhalten gegen Reagentien 196—198. Analysen der Rhodizonsäure, und zwar Analyse des rhodizonsauren Bleioxydes 198. Versuche auf den Gehalt an Base 198. Versuche auf Kohlenstoff und Wasserstoff 199. Resultate der Analyse des rhodizonsauren Bleioxydes

200. Analyse des rhodizonsauren Kali's 201 u. 202. Gewinnung des Kohlenoxydkaliums, und zwar als Nebenproduct bei der Kaliumbereitung 202 — 204. Absichtliche Darstellung des Kohlenoxydkaliums 204. Liebig's Darstellung desselben 205. Die beste Methode, das Kohlenoxydkalium in beliebiger Menge darzustellen 206. Verhalten und allgemeine Eigenschaften des Kohlenoxydkaliums 207 und 208. Bildung und Zusammensetzung des Kohlenoxydkaliums. Liebig's und Gmelin's Ansichten darüber 208 — 210. Fernere Ansichten Gmelin's darüber 210. Fernere Ansichten Liebig's darüber 211. Bildung des rhodizonsauren Kali's aus dem Kohlenoxydkalium 212. Selbstständige Zersetzung des rhodizonsauren Kali's in krokonsaures und kleesaures Kali 212 — 214. Ueber die rhodizonsauren Salze, und zwar zuerst im Allgemeinen 215. Ueber den Metallglanz der rhodizonsauren Salze 216 — 218. Darstellung der Salze, und zwar rhodizonsaurer Alkalien, des rhodizonsauren Kali's 219 u. 220. Bereitung des rhodizonsauren Kali's aus dem Kohlenoxydkalium 220 — 222. Eigenschaften des rhodizonsauren Kali's 223. Verhalten gegen andere Reagentien 223 u. 224. Rhodizonsaures Natron 224. Rhodizonsaures Lithion und rhodizonsaures Ammoniak 225. Darstellung rhodizonsaurer Erden, und zwar alkalischer Erden, der rhodizonsauren Baryterde 225 u. 226; der rhodizonsauren Strontianerde, rhodizonsauren Kalkerde, rhodizonsauren Talkerde 226; der eigentlichen Erden, und zwar der rhodizonsauren Thonerde, der rhodizonsauren Beryllerde, der rhodizonsauren Zirkonerde 227. Darstellung der rhodizonsauren Metalloxyde, und zwar des rhodizonsauren Ceroxydes 227; des rhodizonsauren Manganoxyduls, Zinkoxydes, Kobaltoxydes, Nickeloxydes, der rhodizonsauren Eisenoxyde, des rhodizonsauren Cadmiumoxydes, Bleioxydes, Wismuthoxydes und Uranoxydes 228; des rhodizonsauren Kupferoxydes, Silberoxydes, Quecksilberoxyduls, Quecksilberoxydes, Telluroxydes, Titanoxydes, Zinnoxyduls und Zinnoxydes 229. Verbindung mit organischen Basen 229 u. 230.

II. Ueber die krokonsauren Salze. S. 230 — 241.

Ueber dieselben im Allgemeinen 230 u. 231. Darstellung der Salze, und zwar der krokonsauren Alkalien, des krokonsauren Kali's 231 u. 232. Eigenschaften 232 u. 233. Verhalten gegen Reagentien 233 — 235; des krokonsauren Natrons, Lithions und Ammoniaks 236. Darstellung der krokonsauren Erden, und zwar der alkalischen Erden, der krokonsauren Strontianerde, Kalkerde, Talkerde 237; der eigentlichen Erden, der krokonsauren Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde 237. Darstellung der krokonsauren Metalloxyde, des krokonsauren Ceroxydes, Manganoxyduls, Zinkoxydes, Kobaltoxydes, Nickeloxydes 238; des krokonsauren Eisenoxyduls, Eisenoxydes, Cadmiumoxydes, Bleioxydes, Wismuthoxydes, Uranoxydes 239; des krokonsauren Kupferoxydes, Silberoxydes, Quecksilberoxyduls und Quecksilberoxydes, Zinnoxyduls, Zinnoxydes,

Antimonoxydes 240. Verbindungen mit organischen Basen, und zwar krokonsaures Morphin, Strychnin, Chinin, Cinchonin, Atropin, Veratrin und Emetin 240 u. 241.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Neue Versuche über die Natur des elektrischen Funkens. Von Osann. S. 242—249.

Allgemeine Bemerkungen 242. Ausgehen von zwei Versuchen, nämlich der Durchbohrung eines Kartenblattes und der eines Stückes Stanniol durch den elektrischen Funken 242 u. 243. Schwierigkeiten, die sich hierbei in Absicht auf die gangbare Theorie erheben 243. Worauf das Gesetz der elektrischen Anziehung und Abstossung beruhe 244. Versuche über die Frage, ob der gewöhnliche in der Luft erscheinende elektrische Funke aus zwei in einen zusammenfallenden bestehe oder nicht 244 u. 245. Daraus entspringende neue Ansicht über die Natur des elektrischen Funkens 245 bis 247. Versuche über die Entfernung der beiden Oeffnungen im Stanniolblatt und über eine Verschiedenheit der Wirkung des positiven und negativen elektrischen Funkens 247 u. 248. Versuche über das Durchschlagen elektrischer Funken durch zwei Stanniolblätter, zwischen welchen sich ein Papierblatt befindet 248 u. 249.

2) Versuche über das Verhalten des Lichtes zum salpetersauren Silberoxyde, Bereitung des Phosphorsalzes und Bildung der Ameisensäure. Von Dr. W. Artus. S. 250—252.

Ueber das Verhalten des Lichtes gegen das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd 250. Analyse des krystallisirten salpetersauren Silberoxydes 251. Vorschrift zur Bereitung des phosphorsauren Natron-Ammoniaks 251. Ueber eine neue Bildungsweise der Ameisensäure 251 u. 252.

3) Ueber die Verwendung des Gasöls. S. 252 u. 253.

Verwendung des Gasöls zur Auflösung des Kautchouks von Prechtl 252 u. 253.

4) Ueber einen sehr leicht und schnell darzustellenden geistigen Copalfirniss. Von R. Böttger. S. 253 u. 254.

Eigenschaften dieses Copalfirnisses 253. Bereitung 254.

5) Ueber die Verbindung des Kupfers mit Stickstoff. S. 255.

Versuche in Porcellanröhren mit eine Linie starkem Kupferdraht 255.

6) Silberkohle zur Reduction des Schwefelarseniks. S. 256.

Bereitung der Silberkohle und ihre Anwendung bei der Reduction 256.

Fünftes Heft.

Zur organischen und agronomischen Chemie.

I. Ueber die ätherschwefelsauren Salze. Von Richard Felix Marchand. S. 257—265.

Darstellung der ätherschwefelsauren Salze 257. Bemerkungen über das Krystallwasser dieser Salze 258. Eigenschaften derselben 259. Aetherschwefelsäure, nebst Analyse 259 u. 260. Aetherschwefelsaure Salze, und zwar ätherschwefelsaures Kali 260 u. 261. Aetherschwefelsaures Natron und Ammoniak 261. Aetherschwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk, ätherschwefelsaure Magnesia 262. Aetherschwefelsaure Thonerde, ätherschwefelsaures Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kobaltoxyd 263. Aetherschwefelsaures Zinkoxyd, Uranoxyd, Uranoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd 264. Aetherschwefelsaures Silberoxyd 265.

II. Ueber Fuselöl. S. 265—270.

Darstellung des reinen und seine Eigenschaften 265. Analyse 266. Producte der Destillation des rohen Oeles in der Retorte 267. Bei der Verdunstung bekommt man Krystalle von wasserfreier Oenanthsäure 267. Analyse dieser Krystalle 267 u. 268. Darstellung des Monohydrats der Oenanthsäure, nebst Analyse 269. Auffindung des Gehaltes des Branntweins in Oenanthsäure-Aether und Oenanthsäure 270.

III. Alkargen. S. 271—275.

Vorsichtsmaassregeln bei Darstellung des Alkargens so wie einiger auf ähnliche Weise entstehender Stoffe 271. Darstellung dieses Körpers 272. Eigenschaften desselben 272 u. 273. Analyse 274 u. 275.

IV. Darstellung des Aconitins. S. 275 u. 276.

Darstellung und Eigenschaften des Aconitins 275 u. 276.

V. Jervin. S. 276 u. 277.

Darstellung desselben 276. Eigenschaften 277.

VI. Chemische Untersuchung des Tschornasems oder der schwarzen Ackererde der südlichen Gouvernements Russlands. Von R. Herrmann. S. 277—291.

Fundort und Lagerungsverhältnisse des Tschornasems 277 u. 278. Verschiedenheit derselben hinsichtlich der Fruchtbarkeit 278.

Organische Bestandtheile der Schwarzerde 279 u. 280. Auszug derselben mit Wasser und mit kohlensaurem Natron 280 u. 281. Bestandtheile des dabei erhaltenen Niederschlages 281. Darstellung der Humussäure aus Schwarzerde von verschiedenen Gouvernements 282. Prüfung des mit Salzsäure und kohlensaurem Natron ausgezogenen Rückstandes der Schwarzerde 283. Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Humussäure, Quellsatzsäure und Quellsäure, und zwar zuerst von der Humussäure 283 u. 284. Quellsatzsäure 284 u. 285. Quellsäure 285. Ueber die Zusammensetzung der Säuren, die man auf verschiedene Weise aus der Schwarzerde auszog 285 und 286. Analytisches Verfahren bei Untersuchung der Schwarzerde 287 u. 288. Fortsetzung dieses Verfahrens 289 u. 290. Schlussfolgerungen 290 u. 291.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Bemerkungen. Von R. Hermann. S. 292—297.

Coprolithen in Russland, Fundort und Eigenschaften 292. Dolomit im Gouvernement von Moskau, Fundort und Analyse 292 u. 293. Den Widdiner Meteorsteinfall Betreffendes 293 u. 294. Ueber krystallisirtes kieselsaures Natron, Darstellung und Eigenschaften 294. Analyse dieses Salzes 295. Ueber die Zusammensetzung des Caromels und die Verschiedenheit seiner specifischen Wärme von der des Rohrzuckers, so wie über die specifische Wärme der Zukkerarten, und zwar zuerst über die abweichenden physischen und chemischen Eigenschaften des Caromels 295 u. 296. Verschiedenheit seiner specifischen Wärme von der des Rohrzuckers 296. Specifische Wärme mehrerer Zuckerarten 297.

2) Chemische Notizen. Von L. Elsner. S. 298—311.

I. Ueber Aloëpurpur und seine Anwendung in der Seidenfärberei. Bereitung eines Farbestoffes aus der Aloë 298. Lösung des künstlichen Aloëbitters in Alkohol, was eine purpurrothe Farbe giebt 299. Färbeversuche mit der Lösung des Färbestoffes in Weingeist auf Seide 300. Der auf die oben angegebene Weise bereitete Farbstoff bewährt sich 301. Anmerkung des Herausgebers 301. II. Ueber ächte Stempelfarben für die chemische Bleiche, Bereitung und Anwendung solcher Stempelfarben 302. III. Ueber Reinigung des Colophoniums zum Gebrauch für Musiker. Das gewöhnliche ist für Musiker nicht brauchbar. Zubereitung desselben 302 u. 303. IV. Ueber eine Legirung von Zink und Eisen. Beschreibung derselben 303 u. 304. V. Ueber eine neue Aetz-Beize in Stahl. Beizen, die noch am meisten zu Aetz-Beizen in Stahl gebraucht werden können 304. Eigenschaften einer neuen Aetz-Beize von Delechamps 305. Erfüllt ihren Zweck nicht 306. Angabe einer ihrem Zwecke entsprechenden Aetz-Beize 306. Mischungen zur Erzeu-

PAGA

WAT

GES

AVY

gung eines schönen und reinen Stahlstichs 307. Vorzüge dieser Aetz-Beize 307 u. 308. Nachschrift 308. VI. Ueber farbige Flammen. Mischung, um ein sehr schönes tief rothes Feuer zu erzeugen 308 u. 309. Mischung, um eine sehr schöne dunkelgrüne Flamme zu erzeugen 309. Mischungen, um eine rein gelbe, violette und rein hellblaue Farbe zu erzeugen 309. VII. Zur Kenntniss des echten Arrow-root. Eigenschaften desselben im Vergleich mit denen des gewöhnlichen 310 u. 311.

3) Analyse menschlicher Gallensteine. Vom Freiherrn E. v. Bibra. S. 311—315.

Umstände, unter denen die Gallensteine vorkamen 311. Eigenschaften 311 u. 312. Behandlung derselben mit mehreren Körpern 313 u. 314. Resultate der Analyse 315.

4) Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf einige Metalle. Von Dr. Andrews. S. 315—317.

Wirkung der Salpetersäure auf Wismuth, Kupfer, Zink, Arsenik bei und ohne Berührung mit Platin 316. Versuch, diese Erscheinungen zu erklären 317.

5) Wirkung kalter Luft bei Unterhaltung der Hitze. S. 317—319.

Die kalte Luft erhöht die Hitze des Eisens, nebst Versuchen 318. Erklärung dieser Erscheinung 319.

6) Ueber die Darstellung der Wolframsäure aus Wolfram. S. 319 u. 320.

Bei Darstellung der Wolframsäure aus Wolfram wird die Arbeit durch Alkohol bedeutend abgekürzt und dieselbe von jeder Spur Eisen und Manganoxyd frei gemacht, nebst Verfahren 319 u. 320.

Sechstes Heft.

Zur Kenntniss der Lampensäure.

I. Ueber die Natur der Lampensäure. Von Arthur Connel. S. 321—332.

Daniell's Ansichten über dieselbe 321. Des Verfassers und Gmelin's Ansichten 321. Liebig's Ansichten 322. Liebig's Schlüsse aus Daniell's und Phillip's Versuchen 322. Darstellung dieser Säure und ihre Eigenschaften 323. Versuche, um zu erforschen, ob die Lampensäure die Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen reducire 324. Resultat dieser Versuche 325. Woraus geschlossen wird, dass Ameisensäure in der Lampensäure anwesend sei 326, so wie Essigsäure 327. Untersuchung der Frage, ob bei der Reduction der Quecksilber- und Silbersalze Lampensäure in Essigsäure verwandelt werde 327. Was nach des Verf. Unter-

suchung nicht der Fall ist 328. Ueber das Atomgewicht dieser Säure, und zwar zuerst Analyse des lampensauren Baryts 329. Woraus das Atomgewicht bestimmt wird 330. Schlüsse, die der Verfasser aus seinen Versuchen zieht 331 u. 332.

II. Ueber die Verschiedenheit der mittelst meines Aethersäure-Apparates aus Alkohol, Schwefeläther u. s. w. gewonnenen Flüssigkeiten. Von Dr. R. Böttger. S. 332—338.

Beweis, dass die Lampensäure schon in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts entdeckt war 332 u. 333. A. Die aus absolutem Alkohol mittelst des Aethersäure-Apparats gewonnene Flüssigkeit 334. B. Schwefeläthersäure 335. C. Salpeteräthersäure 336 u. 337. D. Essigäthersäure 337 u. 338.

Metalle.

I. Ueber die Wirkung der Chromsäure auf Silber und ihre Verbindungen mit dem Oxyde dieses Metalls. Von R. Warington. S. 339—342.

Darstellung des doppeltchromsauren Silbers 339. Erklärung der dabei vorkommenden Erscheinungen 339 u. 340. Bedingungen, unter denen diese Darstellung gelingt 340. Eigenschaften des doppeltchromsauren Silbers 340. Andere Art von Darstellung desselben 341. Analyse desselben 341. Analyse des in destillirtem Wasser gekochten 341 u. 342.

II. Ueber die Auflöslichkeit der arsenigen Säure. S. 343—350.

Wie viel arsenige Säure 100 Theile Wasser von mässiger Temperatur und eben so viele Theile kochenden Wassers nach der Angabe verschiedener Chemiker auflösen 343. Gründe von dieser Verschiedenheit der Angaben 344. Taylor's Versuche, und zwar Versuch 1 344 u. 345. Versuch 2 u. 3 345. Versuch 4 u. 5 346. Versuch 6 u. 7 347. Versuch 8 u. 9 348. Versuch 10 349. Resultate dieser Versuche 349 u. 350.

III. Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Iridiumamalgam. S. 350—352.

Darstellung des Nickelamalgams 350; des Kobaltamalgams 351; des Manganamalgams 352; des Iridiumamalgams 352.

IV. Neue Methode zur Auflösung des Iridiums. S. 353 und 354.

Worauf sich das neue Verfahren gründet 353. Gang desselben 353 u. 354.

V. Ueber die Trennung des Kobaltoxydes, Nickeloxy-

des und Manganoxyduls vom Eisenoxyd, der Arseniksäure und arsenigen Säure. S. 354—356.

Neues Verfahren, um diese Oxyde zu trennen 354. Warum die Gegenwart der Salpetersäure vermieden werden muss 355. Abkürzung des Verfahrens bei der quantitativen Untersuchung auf Kobaltoxyd 356.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Neues eigenthümliches Verfahren, Phosphorsulphuride auf eine leichte und gefahrlose Weise fast wasserhell darzustellen, nebst Versuchen und Beobachtungen über einige Verbindungen des Phosphors mit Schwefelkohlenstoff, Kampher und Oelen. Von Dr. R. Böttger. S. 357—369.

Versuche, um Phosphorsulphuride gefahrlos zu bereiten 357. Wobei jedoch immer Schwefel mechanisch beigemischt erhalten wurde 357 u. 358. Angabe eines bessern Verfahrens 358. Eigenschaften des dadurch erhaltenen Phosphorsulphurides 359. Phosphorsulphurid und Schwefelkohlenstoff verbunden 360. Phosphorsulphurid in Verbindung mit Jod und Salpetersäure 360. Dasselbe in Verbindung mit Kreosot 361. Ueber die Verbindung des Schwefelkohlenstoffes und Phosphors 362. Versuche mit dieser Verbindung 362. Darstellung eines vollkommen schneeweissen Phosphors 363 u. 364. Versuche mit Phosphor und Kampherspiritus 365. Versuche mit Phosphorsulphurid und 80procentigem Alkohol 365 u. 366. Verfahren, um den in einem Phosphorsulphuride enthaltenen Schwefel gänzlich zu entfernen 367. Ueber das Leuchten einer Lösung des Phosphors in fetten Oelen und die Eigenschaft einiger ätherischen Oele, diese Leuchtkraft zu zerstören 367 u. 368. Angabe der in dieser Hinsicht geprüften Oele, nebst Angabe ihrer specifischen Gewichte 369.

2) Einige Beobachtungen über das Verhalten der salpetrigen Säure zum Wasser und über eine eigenthümliche dabei stattfindende Dampfentwicklung. Vom Prof. Schönbein. S. 370—379.

Darüber angestellte Versuche, und zwar Versuch 1 u. 2 370. Versuch 3 371. Beweis, dass eine bis jetzt noch unbekannte Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure bestehe 371. Schwefelsaures Eisenoxydul, ein äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure 372. Wirkung des Platindrahtes auf eine Mischung von salpetriger Säure und Wasser 272 u. 273. Wirkung anderer Metalle auf diese Mischung 373 u. 374. Ein nicht geringer Theil der in der Mischung enthaltenen salpetrigen Säure zersetzt sich dabei anders als auf chemischem Wege 374. Einiges zur Aufklärung dieser Erscheinung 375 u. 376. Wirkung eines Metalles auf eine

kochende Mischung von 100 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure 377. Versuche mit verschiedenen Metallen und Holzen 377 u. 378. Wirkung eines harten, an seiner Oberfläche Gas entwickelnden Körpers auf siedendes oder fast siedendes Wasser 378 u. 379.

3) Harzblasen. S. 380 u. 381.

Anfertigung derselben 380. Mittel, dem Zerfallen derselben entgegenzuwirken 380 u. 381. Anwendung derselben in der Chemie 381.

4) Uranoxyd aus der Pechblende. Von A. Werner. S. 381—383.

Verfahren bei der Darstellung 381 u. 382. Eigenschaften 383. Aufschliessen der Pechblende vermittelst doppeltschwefelsauren Natrons 383.

5) Ueber die Dispersion der Gase. S. 383 u. 384.

Versuch, in dieser Beziehung angestellt 383 u. 384.

Siebentes und achtes Heft.

Organische Chemie.

I. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele. Von Edmond Fremy. S. 385—410.

Untersuchungen verschiedener Chemiker über die Einwirkung der Schwefelsäure auf fettige Körper 385. Wirkung der Schwefelsäure auf das Olivenöl 386 u. 387. Ueber die Margarin- und Oleïnschwefelsäure 388 u. 389. Metamargarin- und Metaoleïnsäure 390. Eigenschaften der Metamargarinsäure 390. Analyse derselben 391 u. 392. Sättigungscapacität dieser Säure 392. Ihre Behandlung mit Kali 393. Untersuchung darüber, ob das metamargarinsaure Kali neutral oder sauer sei 393 u. 394. Darstellung des sauren und des neutralen metamargarinsauren Kali's 394 u. 395. Untersuchung darüber, auf welche Weise eine grosse Menge Alkohol auf das metamargarinsaure Kali einwirkt 395 u. 396. Eigenschaften der Metaoleïnsäure 396. Zusammensetzung derselben 396 u. 397. Die Hydromargaritin- und Hydrooleïnsäure 398. Eigenschaften der Hydromargaritinsäure 398. Zusammensetzung derselben 398 u. 399. Eigenschaften der Hydromargarinsäure 400. Zusammensetzung derselben 400 u. 401. Zusammensetzung derselben in ihren Salzen 401 u. 402. Eigenschaften der Hydrooleïnsäure 403. Ihre Zusammensetzung als Hydrat 403. Zusammensetzung derselben in ihren Salzen 403 u. 404. Destillation der Hydrooleïnsäure und die dadurch erhaltenen Producte 404 u. 405. Eigenschaften des Oleëns 405. Analyse desselben 405 u. 406. Elaën, Reinigung desselben 406. Eigenschaften desselben 407. Seine Zusammensetzung 407. Elaënchlorür und seine Zusammensetzung 408. Versuche, um darzuthun, dass die Margarinschwefelsäure und Oleïnschwefelsäure aus Schwefelsäure und Fettsäuren entstanden sind 409 u. 410.

II. Ueber die Oleïnsäure und die Elaïdinsäure. Von A. Laurent. S. 411—416.

Formel der Oleïnsäure 411. Bereitung und Analyse derselben 412 u. 413. Bereitung der Elaïdinsäure und ihre Behandlung 413. Analyse derselben 414. Formeln für die Säure allein und in ihrer Zusammensetzung mit Salzen 415 u. 416.

III. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Benzoylwasserstoff. Von A. Laurent. S. 416—424.

Schwierigkeiten bei Behandlung des Bittermandelöls 416. Be-

handlung desselben mit Schwefelsäure 417. Benzoylhydrat in schiefwinkligen Krystallen 417. Analyse desselben 418. Ueber die Einwirkung des Kali's auf Benzoylhydrat 418 u. 419. Ueber die Einwirkung des Chlors auf dasselbe 419 u. 420. Ueber das rechtwinklig krystallisirende Benzoylhydrat 420. Vergleichung beider Hydrate mit einander 421. Zusammenstellung ihrer Analysen 422. Formobenzoylsäure, ihre Analyse 423. Ihre Eigenschaften 424.

IV. Eine neue organische Säure. S. 425 u. 426.

Ueber die zwei verschiedenen Varietäten von Zucker 425. Vergleichung beider Varietäten hinsichtlich ihres Verhaltens zu Kalk und Baryt 425 u. 426. Diese, mit Stärkezucker in Berührung gebracht, gaben eine besondere Säure 426.

V. Polygalasäure. S. 427 u. 428.

Darstellung derselben 427. Ihre Eigenschaften 427. Analyse 428.

VI. Modificirte Polygalasäure. S. 428 u. 429.

Darstellung derselben 428. Eigenschaften der Auflösung dieser Säure in Alkohol von 0,915 spec. Gew. 429.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber das Cyanquecksilber-Bromkalium und das Cyanquecksilber-Chlorkalium. Von R. H. Brett. S. 430—435.

Formel und Eigenschaften des Cyanquecksilber-Jodkaliums 430. Das Cyanquecksilber-Bromkalium, seine Darstellung 430 u. 431. Seine Eigenschaften 431. Verhalten verschiedener Körper gegen dasselbe 431 u. 432. Analyse desselben 432 u. 433. Cyanquecksilber-Chlorkalium, seine Eigenschaften 433 u. 434. Nachschrift 434 u. 435.

2) Chlorosulphurete von Blei, Kupfer, Wismuth und Zink. S. 435—438.

Schwefelwasserstoff in eine Flüssigkeit gelassen, die Blei enthielt und mit Salzsäure angesäuert war, gab einen blutrothen Niederschlag 435 u. 436. Behandlung dieses Niederschlags 436 u. 437. Gelber Niederschlag bei Anwendung von Salzsäure, die frei von Salpetersäure war, nebst Behandlung desselben 437. Kupfer, Wismuth und Zink bilden ähnliche Verbindungen 437 u. 438.

3) Vergleichung der Festigkeit und andrer Eigenschaften des unter Anwendung heisser und kalter Luft erblasenen Roheisens. S. 438—444.

Die verschiedenen Arten von Proben, denen das Eisen unterworfen wurde 438. Verschiedene Versuche, um die Festigkeit des durch heisse und durch kalte Luft erblasenen Eisens bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen 439. Resultate der Versuche mit Carroneisen, Devoneisen und Lord Talon 440 u. 441. Versuche hinsichtlich der Elasticität der Eisensorten 441 u. 442. Aufwerfung und Beantwortung einiger Fragen in Betreff der Elasticität und des krystallischen Ansehens der verschiedenen Eisensorten 442 u. 443.

4) Ueber die Zusammensetzung der Salze. Von Graham. S. 444—448.

Der Verf. betrachtet die wasserhaltigen Säuren als Salze, welche Wasser als Base enthalten 444. Alle Salze sind nach ihm in der Zusammensetzung neutral, ausgenommen gewisse Classen 445. Ueber Salze, welche die Fähigkeit zu besitzen scheinen, sich mit wasserfreien Säuren zu verbinden 446 u. 447. Mehrere Zweifel werden über diese Ansichten geäussert 447 u. 448.

5) Künstlicher Rubin. S. 448.

Nachbildung desselben durch Schmelzen von Thonerde vor dem Knallgasgebläse 448.

Zur Pyrotechnik.

I.

Ueber bessere und billigere Stabeisenfabrication und Erklärung des Processes, welcher bei Anwendung des Schafhäutl'schen Mittels im Puddlingsofen stattfindet.

Vom

Bergverwalter Engelhardt.

Dem Eisen, welches durch seine ausserordentlich verschiedenartige Anwendung die Völker auf die Stelle ihrer jetzigen oft so sehr hoch gestiegenen Kultur brachte, sollte billiger Weise eine noch grössere Aufmerksamkeit geschenkt werden, als es zeither geschah, ganz besonders aber auf die Darstellung eines recht guten und billigen Stabeisen gesehen werden. In neuerer Zeit wurden einige Mittel bekannt gemacht, nach denen sowohl in Puddlingsöfen, als auch in gewöhnlichen Frischfeuern aus schlechtem Roheisen gutes Stabeisen erzielt werden sollte, allein es zeigte sich, dass dieselben ihrem Zwecke nicht vollkommen entsprachen.

Schafhäutel in München erhielt in England ein Patent auf gewisse Verbesserungen des Stabeisens. Nach seiner Angabe sollte es möglich werden, auch aus dem schlechtesten Roheisen gutes Stabeisen zu erzeugen. Viele Hüttenmänner kauften das Geheimniss, das später veröffentlicht wurde, und wandten es in ihren Puddelöfen an. Auf manchen Eisenhüttenwerken fiel das Eisen bei Anwendung des Mittels bedeutend besser aus, wogegen auf anderen keine grosse Zunahme an

der Güte desselben verspürt wurde. Bei der Anwendung dieses Mittels in sich immer gleich bleibender Quantität konnte es gar nicht anders kommen, denn es liegt in der Natur der Sache, dass zu schlechten Roheisen-Sorten grössere Mengen desselben genommen werden müssen, als zu besseren, soll aus beiden ein gleich gutes Product erlangt werden.

Wir wollen hier das Schafhäutl'sche Mittel etwas genauer ins Auge fassen und zu erörtern suchen, in wie fern die in demselben genannten Materialien in der Hitze eines Puddelofens auf die zu frischende Eisenmasse wirken. Wir werden alsdann bestätigt finden, dass dasselbe in verschiedenen Quantitäts-Verhältnissen angewandt werden muss, soll aus verschiedenen Roheisen-Sorten gleich gutes Stabeisen dargestellt werden.

Bekanntlich werden $3\frac{3}{4}$ Centner Roheisen mit der erforderlichen Menge Schlacken im Puddelofen eingeschmolzen und das Feuer wird so regiert, dass die Flamme hell und rein über die flüssige Masse hinzieht, um dieselbe genau beobachten zu können. Hierauf wird ein feingeriebenes und etwas erwärmtes Gemenge von $1\frac{3}{4}$ Pfd. reinen Braunstein, $3\frac{3}{4}$ Pfd. Kochsalz und 10 Unzen trocknem Töpferthone in Zwischenräumen von 1 bis 2 Minuten in etwa 12 Portionen von einem halben Pfunde mittelst einer besonders dazu construirten Schaufel bei beständigem Umrühren des Roheisens in den Ofen eingetragen.

Das Kochsalz nebst dem Thone sind die wesentlichen Bestandtheile des Mittels, während der Braunstein nur zur Auflockerung der flüssigen Eisenmasse dient, und bewirkt, dass dem sich entwickelnden Gase viel mehr Berührungspuncte ertheilt werden.

Wir wissen, dass das Kochsalz in der Glühhitze schmilzt, sich bei noch höherer Temperatur aber verflüchtigt. Wird es dagegen mit Thon gemengt einer hohen Temperatur ausgesetzt, so zersetzt sich dasselbe, das Natron verbindet sich mit der Thon- und Kieselerde des Thons, das Chlor dagegen wird frei, bemächtigt sich des Schwefels, des Arseniks und Phosphors des Roheisens und bildet mit diesen Verbindungen, welche bei der hohen Temperatur im Puddlingsofen flüchtig sind. Damit aber dem Chlor eine recht grosse Menge Berührungspuncte mit der flüssigen Eisenmasse gegeben werden, ist der Zusatz von Braunstein nothwendig. Während derselbe mit dem Kochsalze und

Thone als Mangansuperoxyd in die flüssige Eisenmasse eingerührt wird, lässt er einen Antheil seines Sauerstoffes fahren und bildet Manganoxyd, welches letztere später eine nochmalige Zersetzung erleidet und sich unter Entwicklung von mehr Sauerstoffgas in Manganoxydoxydul verwandelt, als welches es sich mit der Schlacke verbindet.

Das freigewordene Sauerstoffgas vereinigt sich mit dem Kohlenstoffe des Roheisens zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas, wodurch das eigenthümliche Aufschäumen und Kochen der flüssigen Eisenmasse entsteht, und so das Chlor mit fast allen Roheisentheilen in Berührung kommt. Ein Theil des Sauerstoffgases dürfte auch zur Verbrennung der vom Feuerraum herübergerissenen, feinen, unverbrannten Kohle, die den Rauch bildet, dienen, denn man findet bei Anwendung dieses Mittels nicht nur den Arbeitsraum frei von Rauch, sondern auch aus der Esse steigt nur sehr selten welcher in die Höhe.

Wir sahen jetzt, dass lediglich dem aus dem Kochsalze entwickelten Chlorgase die Verbesserung des Eisens — durch Aufnahme der schlechten Bestandtheile — zuzuschreiben ist. Zugleich können wir aber auch den Schluss ziehen, dass sich die Menge des Chlors ganz nach der Quantität der aus der Roheisenmasse zu entfernenden Stoffe richten muss, dass also für jedes Roheisen ein anderes Quantitäts-Verhältniss des Mittels nothwendig wird, soll es seinem Zwecke vollkommen entsprechen.

Bei der Heerdfrischerei wurde durch Herrn Dr. Engelhardt in seiner Uebersetzung von Dumas Handbuch der angewandten Chemie der Vorschlag gethan, Salpeter anzuwenden, indem es der Theorie nach wahrscheinlich sei, die das Stabeisen so schlecht machenden Stoffe: Schwefel, Arsenik und Phosphor, vorzugsweise vor dem Eisen zu oxydiren und in phosphorsaures, schwefelsaures und arseniksaures Kali zu verwandeln, indem die Anwendung einer so kräftigen Basis, wie das Kali, die benannten Stoffe gewiss eben so leicht zur Säurebildung bestimme, wie andererseits z. B. die Gegenwart der Kieselsäure die Eisenoxydbildung befördere.

Nach dieser Annahme wurde auf $2\frac{3}{4}$ Centner schlechtes, phosphor- und schwefelhaltiges Roheisen 1 Pfund Salpeter, und zwar $\frac{1}{3}$ Pfund beim ersten Rohaufbrechen, $\frac{1}{3}$ Pfund beim

zweiten Rohaufbrechen und das letzte ⅓ Pfund beim Gaaraufbrechen gestreut und bei jedesmaligem Aufstreuen des Salpeters die Kohle sorgfältig fern gehalten, damit derselbe nur mit dem Eisen in Berührung kommen konnte. Es wurde versichert, das erhaltene Stabeisen sei von besonderer Güte gewesen.

Diesen Versuch wiederholte man auf verschiedenen Hüttenwerken, allein es konnte — wie sich im Voraus erwarten liess — eine merkliche Besserung des Stabeisens nicht wahrgenommen werden.

Es liegt in der Natur der Sache, dass — sollen die schlechten Begleiter, welche so innig mit der Roheisenmasse verbunden sind, aus derselben entfernt werden — die anzuwendenden Mittel mit allen und selbst mit den kleinsten Theilen der zu frischenden Eisenmasse in Berührung kommen müssen. Bei der Anwendung von Salpeter in einem Frischheerde ist diess nun gar nicht möglich, indem in demselben nicht so gearbeitet werden kann, wie in einem Puddlingofen, und der Salpeter wegen seines geringen specifischen Gewichts gegen das Roheisen auf der Oberfläche bleibt, sich hier mit der Schlacke verbindet und dann ganz unwirksam wird.

Sollen Schwefel, Phosphor und Arsenik beim Frischprocesse aus der Roheisenmasse entfernt werden, so wird es nothwendig, Stoffe oder Verbindungen von Stoffen zuzuführen, die so zertheilbar sind, dass sie die ganze Oberfläche der flüssigen Eisenmasse berühren, damit sie die feinvertheilten, schädlichen Bestandtheile nach jedesmaligem Aufrühren der Masse auffinden und sich mit denselben vereinigen können. Es müssen ferner solche Stoffe oder Verbindungen von Stoffen sein, die mit den zu entfernenden flüchtige Verbindungen eingehen. Es wären demnach die Gase die einzigen, durch welche aus schlechtem Roheisen ein vollkommen gutes Stabeisen erzielt werden könnte. Auf die kräftige Wirkung derselben würde aber ausserordentlich viel ankommen, und es müssten aus diesem Grunde nur die gewählt werden, deren specifische, elektrische Eigenschaften im starken Gegensatze zu den aus der Roheisenmasse zu entfernenden, schädlichen Bestandtheilen ständen.

Wie wir weiter oben sahen, erfüllt nach der Schafhäutl'schen Methode das Chlorgas diesen Zweck. Allein dasselbe steht zu dem Schwefel, Arsenik und Phosphor in keinem so

sehr bedeutenden elektrochemischen Gegensatze, wie manche andere, hat bei der bedeutenden Hitze eines Puddelofens zu grosse Verwandtschaft zu dem Kohlenstoffe, und geht endlich mit dem Eisen selbst eine flüchtige Verbindung ein, was bei seiner Anwendung in grösseren Mengen nachtheilig auf das Ausbringen einwirken könnte. Durchlaufen wir die Reihe der Gasarten, so zeigt sich, dass das Wasserstoffgas dasjenige sein möchte, was am meisten zur Verbesserung eines schlechten Roheisens zu gutem Stabeisen beitragen könnte.

Das Wasserstoffgas steht als die positivst elektrische Gasart in sehr bedeutendem elektrochemischen Gegensatze zu dem Schwefel, dem Phosphor und Arsenik, mit welchen es Schwefelwasserstoffsäure, Arsenik- und Phosphorwasserstoffgas bildet. Der Wasserstoff ist demnach derjenige Stoff, durch welchen wir in den Stand gesetzt werden — im Verlaufe der Zeit — aus einem schlechten Roheisen ein vollkommen gutes Stabeisen herzustellen.

Man wird fragen, wie ist es aber möglich, das Wasserstoffgas in so innige Berührung mit der flüssigen Eisenmasse zu bringen? Die Antwort hierauf ist: Der Wasserstoff muss auf der im Flusse befindlichen Roheisenmasse durch Zersetzung von Wasser erst gebildet werden, was nicht allein in den Puddlingsöfen, sondern auch in den gewöhnlichen Frischheerden sehr leicht geschehen kann.

Wir wissen, dass das Eisen die Eigenschaft besitzt, in der Glühhitze das Wasser in seine beiden Bestandtheile, den Sauerstoff und Wasserstoff, zu zerlegen, denn lassen wir Wasserdämpfe durch ein mit Eisendraht gefülltes Flintenrohr, das glühend gemacht wird, streichen, so tritt der Sauerstoff des Wassers an den Eisendraht und bildet Eisenoxyd, der Wasserstoff dagegen wird frei. Giesst man nun auf die Masse des zu puddelnden Roheisens Wasser, so zersetzt sich dasselbe sehr schnell. Der hierdurch freigewordene Wasserstoff wird sich theilweise mit dem Schwefel des Roheisens zu Schwefelwasserstoffsäure, mit dem Arsenik zu Arsenikwasserstoff und mit dem Phosphor zu Phosphorwasserstoff verbinden, der übrige Theil des vielleicht noch vorhandenen Wasserstoffs aber kann sich mit dem Kohlenstoff des Roheisens in Kohlenwasserstoff umwandeln. Die so gebildeten flüchtigen und brennbaren Gas-

arten aber würden durch die Esse ins Weite gehen. Der Sauerstoff des Wassers dagegen dürfte sich theilweise mit der Kohle im Roheisen und theilweise mit der aus dem Feuerraume übergerissenen verbinden und Kohlensäure und Kohlenoxydgas bilden. Wie wir sahen, werden durch die Zerlegung des Wassers — mit allen aus dem Roheisen zu entfernenden, auf die Stabeisenerzeugung ungünstig einwirkenden Stoffen — flüchtige Verbindungen gebildet, die wegen des starken Zuges im Ofen durch die Esse entfernt werden. Sollten nun auch durch die Vereinigung der verschiedenen Gase unter sich im Feuerraume wieder Zersetzungen vorkommen, so würden die sich etwa niederschlagenden, feinvertheilten, festen, schädlichen Stoffe doch sogleich durch den starken Luftzug fortgerissen, oder durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, der durch die Schur- und Arbeits-Oeffnung in den Ofen tritt, oxydirt und ebenfalls wieder in Gasgestalt entfernt werden.

Aus dem Angegebenen erhellet, dass durch die Zersezzung von Wasser auf der zu puddelnden Eisenmasse ganz ausserordentliche Vortheile erlangt werden können, denn nicht allein die Begleiter des Roheisens, welche dem Stabeisen so nachtheilige Eigenschaften ertheilen, würden zum grössten Theile entfernt werden, sondern der Frischprocess würde durch diese Zerlegung auch ungemein beschleunigt und hierdurch Zeit und Brennmaterial erspart werden. Durch die Zersetzung des Wassers steigt die Hitze im Puddelofen so, dass die Flamme hoch zur Esse und weit zur Arbeitsöffnung herausschlägt.

In eben dem Verhältnisse, in welchem das Wasser beim Puddlingsprocesse zur Darstellung eines guten und billigen Stabeisens angewandt werden könnte, dürfte es auch in den gewöhnlichen Frischheerden, nur mit weniger Vortheil, in Gebrauch kommen. Um dasselbe auf die zu frischende Eisenmasse zu bringen, wäre ein kleines Pumpwerk, das durch's Gebläse in Bewegung gesetzt würde, anzubringen. Statt dass es nun bei dem Puddlingsofen durch die Arbeitsöffnung eingegossen wird, würde es hier entweder durch oder unterhalb der Form in kleinen Quantitäten auf die zu frischende Eisenmasse zu bringen sein.

Jedenfalls ist, wie schon bemerkt, die Anwendung von Wasser zur Darstellung eines guten und billigen Eisens bei den

Puddlingsöfen leichter und zweckmässiger, als bei der Heerdfrischerei, denn bei ersterer Methode wird durch das beständige Umrühren der zu frischenden Masse dem von Zeit zu Zeit einzugebenden Wasser immerwährend eine frische Oberfläche des Roheisens dargeboten, auf welcher der freigewordene Wasserstoff die schädlichen Begleiter aufnehmen kann.

Mancher Eisenhüttenmann dürfte glauben, das hier Gesagte sei nur in der Theorie begründet, in der Praxis aber nicht auszuführen. Auch wird Mancher meinen, das Wasser werde sich bei der ausserordentlichen Hitze, in welcher sich ein Puddelofen beim Frischen befindet, so schnell in Dampf verwandeln, dass es die flüssige Eisenmasse entweder gar nicht, oder nur zum kleinsten Theile berühre. Um beides zu widerlegen, will ich hier einige Erfahrungssätze, diese Gegenstände betreffend, anführen.

1) Was die schnelle Verdampfung betrifft, so finden wir, dass sie auf glühend heissen Eisenplatten weniger schnell von Statten geht, als auf solchen, die sich nicht in der Glühhitze befinden. Es scheint hier der Zersetzungsprocess die schnelle Verdampfung nicht zu begünstigen.
2) Es ist jedem Hüttenmann hinlänglich bekannt, dass wenn Hohofen-Schlacken, die von Erzen fallen, in denen Schwefelkiese vorkommen, mit Wasser übergossen werden, sich sofort der eigenthümliche Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen giebt. Dieser rührt daher, dass das Wasser bei Berührung mit der in der Schlacke noch enthaltenen Schwefelmetallverbindung zersetzt wird, der Wasserstoff sich des Schwefels bemächtigt und Schwefelwasserstoff bildet.
3) Ein Geruch nach Arsenikwasserstoff giebt sich dann zu erkennen, wenn Wasser auf Hohofenschlacken gegossen wird, die aus Eisenerzen fallen, in denen Arsenik mit vorkommt.
4) Die Puddler kennen bereits den grossen Vortheil, der aus dem Aufgeben von Wasser auf die zu frischende Eisenmasse entspringt. Sie wissen zwar den Grund der günstigen Einwirkung desselben nicht, behaupten aber, dass das hierdurch erzielte Eisen viel besser wäre, die Arbeit viel schneller von Statten ginge und Brennmaterial er-

spart würde. Wir sehen diess recht deutlich, wenn ein nicht gehörig geübter Puddler Eisen, das die gehörige Gaare noch nicht hat, auf dem Heerde zurücklässt; er erzwingt dieselbe alsdann mittelst häufigem Eingeben von Wasser und gaarenden Zuschlägeu. Ebenso benutzt er dasselbe beim Rohgange, um den Gaargang schneller herbeizuführen.

Die vortheilhafteste Zeit bei Anwendung des Wassers im Puddelofen dürfte dann eintreten, wenn die hellblauen Flämmchen, von Kohlenoxydgas herrührend, anfangen mehr und mehr zu verschwinden, die Masse anfängt steif zu werdon, in blumenkohlartigen Partien aus der Schlacke hervortritt und so brockig wird, dass sie anfängt, völlig in Sand zu zerfallen. In dieser Periode, wo ein ununterbrochenes Umrühren erforderlich ist, wird der Zusatz von Wasser durch Hinwegschaffung der schädlichen, so innig mit dem Roheisen verbundenen Stoffe gewiss die meiste Wirkung thun.

An den Puddlingsöfen könnten übrigens Vorrichtungen angebracht werden, durch welche das Wasser von selbst und in beliebiger Quantität auf die zu frischende Eisenmasse träte. Ein Behälter von Gusseisen, am besten über der Kuppel des Ofens aufgesetzt, aus welchem dasselbe durch Röhren-Verbindung in den Ofen träte, würde am zweckmässigsten sein. Eine hinlängliche Erwärmung des Wassers dürfte nur Nutzen bringen. Dem Beschädigen der Oefen durch das Eingeben von Wasser möchte durch eine etwas veränderte Construction vorzubeugen sein. Das Nähere hierüber gehört jedoch nicht hierher. Bei der mehr und mehr steigenden Consumtion des Stabeisens muss jedem Hüttenmanne daran liegen, dasselbe so gut als nur möglich auch aus schlechtem Roheisen herzustellen. Ich zweifle deshalb nicht, dass viele Eisenhüttenwerke die hier gegebenen Winke beherzigen und durch fortgesetzte Versuche mittelst Anwendung von Wasser ein vorzügliches Stabeisen erzielen werden.

II.

Ueber die Anwendung des Wasserdampfes zur Ersparung von Brennmaterial.

Von

Dr. A. Fyfe.

(Aus Edinb. phil. Journal. Jul. 1837. in Dingl. polyt. Journal, Bd. 66. p. 143.)

Es ist schon lange bekannt, dass wenn Wasserdampf bei Ausschluss der Luft über rothglühende Holzkohle geleitet wird, sich eine brennbare Gasart entbindet, welche von einigen Chemikern als ein Kohlenwasserstoff betrachtet wurde. Ich habe über diesen Gegenstand Versuche angestellt, theils um die Zusammensetzung der Gasart auszumitteln, theils auch um zu erfahren, welche Wirkung der Wasserdampf auf die gewöhnlichen Brennmaterialien während ihrer Verbrennung hat.

Die Gasart, welche man erhält, wenn Wasserdampf über weissglühende Holzkohle geleitet wird, wurde zuerst von Cruickshank und dann von Berthollet untersucht; jener war geneigt, sie als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser zu betrachten; 100 Cubikzoll derselben (welche 14,5 Gr. wiegen) enthalten nämlich nach ihm 4 Gr. Kohlenstoff, 1,3 Wasserstoff und 9 Wasser, während Berthollet aus seinen Versuchen schloss, dass sie aus 5 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 4 Wasserstoff besteht. Aus diesen abweichenden Resultaten muss man schliessen, dass entweder die Zusammensetzung des entstehenden Gases nach seiner Bereitungsart eine verschiedene ist, oder dass die Versuche wegen der unvollkommenen analytischen Methoden der damaligen Zeit auf irrige Folgerungen führten.

Zu meinen Versuchen verschaffte ich mir das Gas dadurch, dass ich Wasserdampf durch eine Porcellanröhre leitete, welche an einigen Stellen mit Holzkohle und an anderen mit Kohks ausgestopft und in einem Ofen der Rothglühhitze ausgesetzt war; dabei gebrauchte ich jedoch immer die Vorsicht, dass ich die Röhre einige Zeit im Glühen erhielt, ehe ich den Dampf hineinströmen liess. Das Gas wurde gewöhnlich über einer Wasserwanne aufgefangen. Anfangs war es etwas undurch-

sichtig, wurde aber bald durchsichtig. In Berührung mit Kalkwasser verminderte es sein Volum und das Wasser trübte sich, ein Beweis, dass es Kohlensäure enthält. In einem Falle, wo ich das Gas über Quecksilber sammelte, betrug die Volumverminderung durch Kalkwasser 18 p. C. Nach Abscheidung der Kohlensäure war das specifische Gewicht des Gases in der Regel ungefähr 470; manchmal war es etwas grösser, überstieg jedoch nie 480. In Berührung mit Luft erhitzt, verbrennt es mit einer blauen Flamme, Kohlensäure und Wasser erzeugend, was beweist, dass es Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Bei seiner Verbrennung unterscheidet es sich vom leichten Kohlenwasserstoffgase (Sumpfluft) nicht nur im Aussehn der Flamme, sondern auch dadurch, dass es ein anderes Verhältniss von Luft und Sauerstoff erfordert. Das leichte Kohlenwasserstoffgas lässt sich durch den elektrischen Funken nicht mehr entzünden, wenn es mit mehr als 2¼ Sauerstoff vermischt ist, während dieses Gas selbst mit seinem vierfachen Volum Sauerstoff gemischt, noch entzündet werden kann. Eigenthümlich ist auch die Wirkung des Platinschwamms auf dasselbe; treibt man nämlich das Gas gegen den Schwamm, so wirken sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht auf einander, ist aber der Schwamm vorher erhitzt worden, so entzündet er das Gas. Auf ein Gemisch von gleichen Theilen Gas und Sauerstoff wirkt der Schwamm auch nicht, ohne dass er vorher erhitzt worden ist. Obgleich der Platinschwamm nicht unmittelbar auf das Gas wirkt, so beginnt doch die Wirkung auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, denn die Mischung explodirte mir in einem Falle nach vier und in einem andern nach zwei Tagen. Diese Versuche beweisen also offenbar, dass sich das Gas in seinem Verhalten zum Platinschwamme vom leichten Kohlenwasserstoffgase unterscheidet, denn wenn letzteres mit Sauerstoff vermischt wird, so wirkt derselbe, nach Henry, selbst bei einer Temperatur von 555° F. nicht darauf.

Vermischt man das Gas über Wasser mit Chlor, so erfolgt keine Einwirkung davon in der Dunkelheit; im Sonnenlicht aber bilden sich Salzsäure und Kohlensäure. Die Verdichtung ist nicht immer gleich; in keinem Falle verzehrt jedoch das Gas so viel Chlor, wie der leichte Kohlenwasserstoff, welcher zur vollständigen Verdichtung sein vierfaches Volum davon erfor-

dert und dann sein gleiches Volum Kohlensäure und acht Volume Salzsäure liefert, von welchen letzteren vier durch den Wasserstoff des Wassers und eben so viele durch den des Gases erzeugt werden. Das Gas, welches durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohks erhalten wurde, gab nie so viel Kohlensäure, dass sie sein halbes Volum betrug und nicht viel mehr als sein gleiches Volum Salzsäure, daher es offenbar nur sehr wenig Wasserstoff in Vergleich mit dem Kohlenwasserstoffgase enthielt.

Die angeführten Versuche beweisen meiner Meinung nach genügend, dass das fragliche Gas nur sehr wenig Kohlenwasserstoff enthalten kann; da sich aber sowohl bei seiner Verbrennung als bei der Einwirkung von Chlor Kohlensäure bildet, so muss Kohlenstoff darin vorhanden sein, und wenn dieser nicht mit Wasserstoff verbunden ist, so lässt sich nur annehmen, dass er sich in Verbindung mit Sauerstoff als Kohlenoxydgas darin befindet.

Dass die gasförmige Flüssigkeit blos ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist, lässt sich, meiner Meinung nach, auch nicht anders erwarten, wenn man den Process während ihrer Erzeugung und die oben angeführten Thatsachen zusammenfasst. Ich sammelte einmal das gasförmige Product, welches Wasserdampf mit vorher stark erhitzter Holzkohle liefert, über Quecksilber auf und behandelte es mit Aetzkali, das ihm 18 p. C. Kohlensäure entzog. Würde sich nun aller Sauerstoff des Wasserdampfes mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff verbunden haben, so hätte die Kohlensäure 50 p. C. betragen müssen, die Säure und der Kohlenwasserstoff hätten nämlich zu gleichen Volumen vorhanden sein müssen, weil das Wasser aus 1 Volum Sauerstoff und 2 Wasserstoff besteht, 1 Volum Sauerstoff aber 1 Kohlensäure und 2 Wasserstoff ebenfalls 1 Kohlenwasserstoff liefern. Verbände sich aber auch der Wasserstoff nicht mit Kohlenstoff, so müsste die Kohlensäure doch 33,3 p. C. betragen, oder das halbe Volum vom Wasserstoff, während sie in unserm Falle nur 18 p. C. betrug. Ziehen wir nun den Sauerstoffgehalt derselben von dem ganzen Sauerstoffgehalte des Wasserdampfes ab, so bleiben 15,3 p. C. übrig, welche als Kohlenoxyd angenommen, 30,6 von diesem Gase geben würden, so dass also dann

das Kohlenoxyd und der Wasserstoff nach Abscheidung der Kohlensäure im rückständigen Gas im Verhältnisse von 30,6 : 66,6, oder in runden Zahlen von 1 : 2 stehen müssen.

Dass dieses wirklich die Zusammensetzung des Gases ist, beweist auch seine Verpuffung mit Sauerstoff im Volta-Eudiometer. Obgleich die Resultate bei verschiedenen Versuchen nicht ganz mit einander übereinstimmten, so lieferte das Gas doch in der Regel ungefähr den dritten Theil seines Volums Kohlensäure. Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbrannt, giebt aber sein gleiches Volum Kohlensäure, so dass, wenn man annimmt, die gasförmige Flüssigkeit enthalte ein Drittel ihres Volums Kohlenoxyd, sie gerade so viel Kohlensäure liefern muss, als sie bei den Versuchen wirklich erzeugte. Ich bin jedoch weit entfernt zu behaupten, dass das Gas immer genau in diesem Verhältnisse zusammengesetzt ist, denn das abweichende specifische Gewicht desselben und die verschiedenen Resultate, welche man bei seiner Behandlung mit Chlor und bei seiner Verbrennung im Volta-Eudiometer erhält, beweisen genügend, dass das Verhältniss zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Gasart differirt, was vielleicht von der verschiedenen Temperatur, wobei sie entstand, oder von der grössern oder geringern Geschwindigkeit, womit der Wasserdampf über die glühende Kohle streicht, herrührt.

Ich habe mich auch bemüht, den Sauerstoffgehalt des Gases zu erweisen, und brachte es daher, nachdem es von der hygrometrischen Feuchtigkeit befreit war, mit Kalium in Berührung, welches bekanntlich das Kohlenoxydgas zersetzt, indem es ihm seinen Sauerstoff entzieht und Kohle absetzt. Das Gas erlitt aber selbst im Verlaufe mehrerer Tage durch Kalium nicht die geringste Veränderung; durch einen Gegenversuch überzeugte ich mich jedoch, dass, wenn man Kalium in trocknes Kohlenoxydgas bringt, welches mit seinem doppelten Volum Wasserstoffgas vermischt ist, es auch nach mehreren Tagen nicht im Geringsten verändert wird, daher man aus dem Versuche mit Kalium keineswegs schliessen darf, dass das bei Behandlung von Kohle mit Wasserdampf entstehende Gas sauerstofffrei ist.

Die vorhergehenden Versuche beweisen meiner Meinung nach zur Genüge, dass, wenn Wasserdampf über glühende

Holzkohle geleitet wird, eine Gasart sich entbindet, welche Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, die beiden letzteren als Kohlenoxyd enthält; auch liefert sie ja bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser.

Diess brachte mich auf den Gedanken, dass, wenn man Dampf über brennende Holzkohlen oder Kohks, zu welchen die Luft freien Zutritt hat, leitet, das Wasser wohl auch verzehrt werden und eine brennbare Gasart bilden dürfte, welche dann die Hitze während der Verbrennung der Kohlen noch verstärken müsste, kurz, dass das Wasser, wenn ich mich so ausdrücken darf, auch verbrannt oder als Brennmaterial mit den gewöhnlich hierzu dienenden Substanzen gebraucht werden könnte. Um darüber Gewissheit zu erhalten, ermittelte ich natürlich zuerst, ob die Temperatur erhöht wird, wenn man Wasserdampf über brennende Kohks streichen lässt; zu diesem Zwecke wurde ein kleiner Ofen gebraucht, welcher an der Seite nahe am Boden eine Oeffnung hatte, durch die ich eine mit einem Dampfkessel verbundene eiserne Röhre einführte. Nachdem der Ofen mit Kohks angeschürt und in guten Zustand gebracht war, stellte ich ein Gefäss mit Wasser darüber und notirte die Zeit, welche erforderlich war, um dasselbe ins Kochen zu bringen; bei allen Versuchen benutzte ich dann immer dasselbe Gefäss und Wasser von gleicher Temperatur (50° F.). Folgendes ist das Resultat einiger Versuche, wobei das Gefäss zwei Pinten Wasser enthielt.

Ohne Dampf.	Mit Dampf.
In 5 Min. 130° F.; in 10, 180°; 15, 200°; 20, 210°.	In 5 Min. 120°; 10, 185°; 13, 208°; kochte rasch in 14 Minuten.
In 5 Min. 145°; kochte in 10½. Wieder so; desgl. in 10.	In 5 Min. 150°; kochte in 10; kochte in 9.

Bei anderen Versuchen wurde nur eine Pinte Wasser genommen.

In 3 Min. 120°; 5, 160°; 7, 190°; 8½ kochte es.	In 3 Min. 140°; 5, 190°; 6½ kochte es.
In 3 Min. 140°; 5, 190°; 6¼ kochte es.	In 3 Min. 160°; in 5 kochte es.

Bei zahlreichen anderen Versuchen waren die Resultate immer dieselben, indem das Wasser stets schneller ins Kochen

kam, wenn Dampf durch den Ofen geleitet wurde, ein Beweis, dass er die Hitze verstärkt. Folgende Versuche, wobei die Menge des in einer bestimmten Zeit verdampften Wassers gemessen wurde, sprechen auch dafür. Es wurde dabei derselbe Ofen und Dampfapparat, aber ein kleineres Gefäss zum Verdampfen des Wassers benutzt. Als Brennmaterial wurden Kohks angewandt und die Pfanne enthielt eine halbe Pinte Wasser.

Ohne Dampf.	Mit Dampf.
In 2 ½ Min. kochte es; in 8 Min. verlor es auf dem Ofen 4 Unzen.	In 2¼ Min. kochte es; in 8 Min. verlor es 5 Unzen.
Mit einer Pinte Wasser —	
In 7 Min. kochte es; in 15 verlor es 4 ½ Unzen.	In 5 Min. kochte es; in 15 verlor es 7 Unzen.
In 4 Min. kochte es; in 12 verlor es 6 ¾.	In 3¾ Min. kochte es; in 12 verlor es 7 ¼.

Bei allen diesen Versuchen überzeugte ich mich, dass bei Anwendung von Wasserdampf die Luft freien Zutritt zu dem Brennmateriale haben muss, weil sonst die Hitze vermindert anstatt erhöht wird; wenn dieses nicht der Fall war, kochte nämlich das Wasser in der Pfanne, während Dampf das Brennmaterial durchstrich, nicht so schnell, als bei weggelassenem Dampfe.

Diese Versuche beweisen nun zwar, dass die Hitze während der Verbrennung von Kohlen erhöht wird, wenn man diese von Dampf durchstreichen lässt; es entsteht aber jetzt die Frage, ob die gewonnene Wärme blos in derjenigen besteht, welche der Dampf zuführt, oder ob sie noch durch eine andere Quelle erhöht wird. Um diese Frage durch Versuche zu lösen, musste ich die Dampfmenge, welche das Brennmaterial durchstrich, mit der aus dem Abdampfgefässe entwichenen vergleichen. Bei einem Versuche, wo das Kochen zehn Minuten lang unterhalten wurde, betrug der Unterschied in der verdampften Wassermenge, je nachdem man Dampf durch das Brennmaterial leitete oder nicht, 2¾ Unzen, während die Menge des durch das Brennmaterial geleiteten Dampfes nur eine halbe Unze oder beiläufig ein Fünftel davon ausmachte. Bei anderen Versuchen stieg der Unterschied auf das Vierfache

von der Menge des eingeleiteten Dampfes: er betrug bald etwas mehr, bald etwas weniger, nach der Geschwindigkeit, womit das Wasser in dem Gefässe kochte. Im Allgemeinen kann ich sagen, dass auf jede Unze in den Ofen geleiteten Dampfes vier Unzen Wasser in dem Gefässe mehr verdampften, als ohne hindurchgeleiteten Dampf verdunstet wären, vorausgesetzt, dass der Dampf vorsichtig eingeleitet wurde; denn wenn man ihn in zu grosser Menge eintreibt, wird die Temperatur, wie gesagt, nicht erhöht, wahrscheinlich weil nicht aller Dampf zersetzt und verzehrt wird.

Es kann wohl kein Zweifel darüber sein, durch welchen Umstand bei diesen Versuchen die Temperatur erhöht wurde; offenbar geschah es dadurch, dass die Gasart, welche bei der Einwirkung des Wasserdampfes auf das Brennmaterial entstand, sich entzündete, während sie den Ofen hinaufstrich, und gerade deswegen muss in den Ofen auch mehr Luft gelangen können, als wenn das Brennmaterial für sich allein angewandt wird. Dass die Gasart, welche der in den Ofen geleitete Dampf erzeugt, wirklich verbrannt wird, beweist die Veränderung im Aussehen des Brennmaterials, denn kaum hat man Dampf hinzugelassen, so steigen viele Flammen von ihm auf und diese verschwinden auch augenblicklich wieder, wenn man den Dampf absperrt. Um diesen Versuch auffallend anzustellen, muss man in ein dunkles Zimmer einen kleinen Ofen bringen, der oben offen ist und worin das Brennmaterial rasch, jedoch ohne Flamme brennt; wenn der Dampf von unten in denselben geleitet wird, sieht man die Flamme mehrere Zoll über das Brennmaterial hinaufreichen.

Obgleich nun erwiesen ist, dass die Hitze erhöht wird, wenn man Wasserdampf durch das Brennmaterial leitet, wodurch also bei manchen Processen viel Zeit erspart werden kann, so bleibt doch noch ein wichtiger Punct zu untersuchen übrig, nämlich ob diese grössere Hitze nicht durch einen grösseren Brennmaterialverbrauch gewonnen wird, was man nach der Wirkung des Wassers auf dasselbe auf den ersten Blick zu glauben geneigt sein könnte.

Ich hatte bei dieser Untersuchung mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen, die mich beinahe verleitet hätten, die ganze Sache fahren zu lassen; denn obgleich ich nach einigen Ver-

suchen allen Grund hatte, ein günstiges Resultat zu erwarten, so waren doch bei vielen die Resultate nicht nur nicht günstig, sondern gerade von der Art, dass, wenn keine Fehlerquelle vorhanden gewesen wäre, sie zu der Folgerung geführt hätten, dass mehr Brennmaterial verzehrt wird und folglich dieses Verfahren mit keiner Ersparniss verbunden ist.

Bei meinen ersten Versuchen fand ich, dass das Brennmaterial, wenn Dampf durch dasselbe streicht, nicht schneller verzehrt wird, als wenn es ohne solchen verbrennt. So waren bei einem Versuche, wo 32 Theile Kohks in den Ofen gebracht und die Verbrennung anderthalb Stunden unterhalten wurde, nach Verlauf dieser Zeit 25 ¼ Theile verzehrt; und als ich dieselbe Menge Brennmaterial gleich lange mit Beihülfe von Dampf brennen liess, wurden nur 23 ¾ verzehrt. Bei anderen Versuchen erhielt ich ähnliche Resultate, indem die Menge der verzehrten Kohke, wenn Dampf sie durchstrich, bald etwas weniger, bald ziemlich eben so viel betrug. Nur in einem Falle war sie grösser und in diesem Falle wurde doch nur $\frac{1}{26}$tel des ganzen Brennmaterialverbrauchs mehr verzehrt.

Bei diesen Versuchen stand die Menge des verzehrten Brennmaterials in folgendem Verhältniss:

Mit Dampf.	Ohne Dampf.	Ueberschuss.
840	970	130
4840	5190	350
1330	1370	40
1330	1570	240.

Verbindet man nun diese Thatsache mit den Resultaten der Versuche über die Menge des innerhalb einer gewissen Zeit verdampften Wassers, welche, wie wir sahen, bei Anwendung von Dampf immer grösser ist, als ohne solchen, so hat man allen Grund zu glauben, dass wirklich durch den Gebrauch von Dampf etwas gewonnen wird; als ich aber die wirklich verdampfte Wassermenge mit dem angewandten Brennmaterial zu vergleichen begann, fand ich sogleich, dass sie bisweilen nicht grösser und in vielen Fällen sogar geringer war. Diess liess mich natürlich irgend eine Fehlerquelle vermuthen, und als ich nun die Versuche vielfach und mit allen erdenklichen Abänderungen wiederholte, fand ich, dass gegen das Ende der Operation, also wenn das Brennmaterial nahe

erschöpft und folglich die Temperatur verhältnissmässig niedrig ist, der Dampf der Zersetzung zu entgehen scheint. Diess veranlasste mich die Versuche auf eine andere Art anzustellen, wo ich dann Resultate erhielt, wie ich sie erwartete. Die Methode, welche ich jetzt befolgte, war die, dass ich die Wirkung nicht so lange andauern liess, wie früher, ich mochte Dampf anwenden oder nicht, und den Ofen die ganze Zeit in gutem Zustande zu erhalten mich bemühte, während ich zuvor das Brennmaterial fast ganz sich verzehren liess und folglich zeitweise eine zu niedrige Hitze hatte. Bei dieser Operationsweise fand ich mit sehr wenigen Ausnahmen, dass eher weniger Brennmaterial verzehrt wurde, wenn man Dampf durch dasselbe leitete, als ohne diess, während zugleich mehr Wasser in dem Gefäss verdampfte.

Ich kam auch auf den Gedanken, ob die Verstärkung der Hitze, wenn man das Brennmaterial von Dampf durchstreichen lässt, nicht grossen Theils daher kommen dürfte, dass dieser Dampf einzig als Gebläse wirkt, indem er eine grosse Menge Luft mit sich in den Ofen zieht. Dass diess aber nicht der Fall ist, davon überzeugte ich mich durch viele Versuche, wobei ich den Dampf auf verschiedene Weise in den Ofen leitete, besonders aber auf die Art, dass ich die Dampfröhre an der Seite des Ofens verkittete, so dass keine Luft mit dem Dampf in ihn gelangen konnte; in allen diesen Fällen wurde nämlich die Hitze ebenfalls verstärkt. Ueberdiess habe ich immer gefunden, dass, wenn der Dampf sehr schnell eingeführt wird, die Hitze bei weitem nicht so stark wird, als wenn man ihn langsam einströmen lässt. Offenbar müsste aber das Umgekehrte der Fall sein, wenn der Dampf blos als Gebläse wirken würde.

Die bis jetzt mitgetheilten Versuche sind meiner Meinung nach hinreichend, um zu beweisen, dass die Hitze beträchtlich verstärkt wird, wenn man Dampf durch das Brennmaterial leitet, ohne dass deshalb von letzterem mehr verbraucht würde; dass in der That der Wasserdampf, während er das Brennmaterial durchstreicht, nicht blos als eine Art Gebläse wirkt, sondern selbst verbrannt wird, indem er sich in brennbare gasartige Producte verwandelt, die dann verzehrt werden.

Man könnte gegen die Anwendung des Dampfes allenfalls

einwenden, dass eine gewisse Menge Brennmaterial verschwendet werden muss, um das Wasser in Dampf zu verwandeln. In vielen Fällen muss diess auch der Fall sein; in der Regel wird man sich jedoch den Dampf durch die von den Oefen abgegebene Hitze verschaffen können, ohne zu seiner Erzeugung noch besonders Brennmaterial aufzuwenden. Selbst wenn diess nicht der Fall ist, wird doch die Verstärkung der Hitze durch eine verhältnissmässig geringe Menge Dampf die besonderen Auslagen für die Verwandlung des Wassers in Dampf mehr als ausgleichen. Warum sollte man aber, könnte man fragen, das Wasser nicht geradezu in flüssiger Form anwenden? Die Antwort darauf ist leicht; die Flüssigkeit muss nicht nur in dem Augenblick, wo sie das Brennmaterial berührt, dasselbe an dieser Stelle seines Wärmestoffes berauben und so die Verbrennung dort sehr vermindern, wo nicht ganz aufheben; sondern sie kann, indem sie unvollständig in Dampf verwandelt wird, auch nur unvollkommen auf das Brennmaterial wirken und folglich nur theilweise selbst verbrannt werden. Diess ist wohl auch der Grund, warum das Verfahren, die Hitze zu verstärken, welches von mehreren Gasfabriken vor einiger Zeit empfohlen wurde und darin besteht, ein Gemisch von Wasser und Theer in einem dünnen Strome auf das Brennmaterial fallen zu lassen, fehlschlug. Das Wasser wird hier in einer ganz andern Absicht angewandt, als bei der von mir vorgeschlagenen Operationsweise, nämlich um der brennbaren Substanz des Theers Sauerstoff zu verschaffen; es ist jedoch, wie ich schon gesagt habe, gar nicht wahrscheinlich, dass bei dieser Anwendungsart desselben die Hitze im Geringsten erhöht werden sollte, denn selbst zugestanden, dass der Sauerstoff des Wassers auf die brennbare Substanz wirkt, so muss er doch, indem er sich mit dem Kohlenstoff verbindet und die Gasform annimmt, Wärme absorbiren und in diesem Zustande dann zurückhalten, während wenn man Dampf anwendet, die latente Wärme bereits erlangt ist und dann das durch Zersezzung des Wasserdampfes erzeugte Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas (vorausgesetzt, dass die Luft freien Zutritt hat) beim Hinaufstreichen durch den Ofen oxydirt oder verzehrt werden, und dadurch ebenfalls Hitze abgeben können.

Es ist mir nur ein Fall bekannt, wo Wasserdampf in be-

stimmter Absicht mit Brennmaterial in Berührung gebracht wurde, und diess geschah durch Hrn. Mushet an den Clyde Eisenwerken. Er erwähnt im VI. Bande von Tilloch's Magazine, wo er von den verschiedenen Methoden spricht, sich Gebläse für Hohöfen zu verschaffen, unter anderen eines Verfahrens, wobei man Luft durch Pumpen in Gehäuse treibt, die in Wasser umgestürzt sind, so dass also die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt werden muss. Obgleich man sich auf diese Art ein stetig kühles Gebläse verschafft, so ist diese Methode nach Mushet doch nicht zu empfehlen, indem nach seiner Angabe durch die grosse Menge Feuchtigkeit, welche die Luft mit sich in den Ofen reisst, die Hitze an der Düse so stark wird, dass der beste feuerfeste Thon in Fluss kommt und sogar die Seiten des Ofens nachgeben können. Obgleich er aber hiermit die Thatsache zugiebt, dass die Hitze verstärkt wird, wenn man mit Feuchtigkeit gesättigte Luft in den Ofen gelangen lässt, so erklärt er doch den Umstand, dass die Hohöfen im Sommer kein so gutes Roheisen liefern wie im Winter, gerade durch den hygrometrischen Zustand der Luft, indem er sagt, sie sei zum Verbrennungsprocess nicht mehr so geeignet, weil sie viel mehr Feuchtigkeit aufgelöst enthalte. Durch den Feuchtigkeitsgehalt der atmosphärischen Luft erklärt sich auch nach Mushet die merkwürdige Erscheinung, dass das Roheisen im Sommer weniger Kohlenstoff aufnimmt, als im Winter, selbst wenn es mit einer grössern Menge Brennmaterial reducirt wird; die eingeblasene Luft enthält nämlich höchst wahrscheinlich weniger Sauerstoff, und doch ist das Metall viel weniger kohlenstoffhaltig, als zu anderen Zeiten, was daher kommen kann, dass ein Theil des Kohlenstoffs durch den Wasserstoff der Feuchtigkeit weggeführt wird. Diess veranlasste Jemand, die Einführung von Dampf in den Hohofen zu versuchen, in der Hoffnung, dass dadurch die Sauerstoffmenge erhöht und so die Verbrennung vollständiger würde. Dieser Versuch misslang aber, weil sich die Stellen, wo der Dampf hingelangte, sogleich abkühlten und überdiess durch die erzeugte grössere Hitze nach und nach die Materialien, woraus der Ofen erbaut war, erweicht wurden. Der Zweck, wozu der Dampf angewandt wurde, war in diesem Falle ein ganz anderer, als derjenige, wozu ich ihn in Vorschlag bringe.

Nach meiner Ansicht muss der Dampf, wenn er auf gehörige Art in den Ofen geleitet wird, die Hitze durch die Verbrennung seines Wasserstoffs erhöhen, während er in dem oben erwähnten Falle in der Meinung benutzt wurde, dass er dieses durch Abgabe von Sauerstoff an das Brennmaterial bewirken könnte, was deutlich aus Hrn. Mushet's eigenen Worten hervorgeht, denn er sagt, dass die Zersetzung des Wassers, indem dasselbe eine grössere Menge Sauerstoff liefert, die Wirkungen der Verbrennung erhöht.

In der angeführten Abhandlung giebt Hr. Mushet keineswegs zu, dass der ganze Betrag der Hitze im Ofen im geringsten grösser wird, sondern sie nimmt nach ihm nur an der Stelle, wo die Zersetzung des Wassers unmittelbar erfolgt, zu; das Wasser, welches den unteren Schichten im Ofen Hitze entzogen hat, wird bei seinem Aufsteigen zersetzt und giebt dann die Wärme, welche es früher entzog, wieder ab, nebst der in seinem frei gewordenen Sauerstoffe enthaltenen, so dass es in der That blos die Wärme von einem Theile des Ofens zum andern führt, und folglich die Summe der Hitze im ganzen Ofen in der That nicht grösser wird. Hierin kann ich jedoch nicht mit ihm übereinstimmen, denn dass die Hitze im Ganzen genommen durch zweckmässig eingeleiteten Dampf wirklich zunimmt, glaube ich durch die oben erwähnten Versuche hinreichend dargethan zu haben.

Sollte auch wirklich der Dampf in Hohöfen durch Entziehung von Kohlenstoff nachtheilig wirken, so betrachte ich doch Mushet's Angaben als wichtig, weil sie bestätigen, was ich vorher erwähnte, dass nämlich der Dampf nicht in der Absicht angewandt werden darf, um der brennbaren Substanz Sauerstoff zuzuführen, während im Gegentheil Luft oder mit anderen Worten Sauerstoff mit dem Dampfe in hinreichender Menge zugelassen werden muss, so dass die Verbrennung der entzündbaren Zersetzungsproducte des Wasserdampfes unterhalten wird. Daher wurde auch in den Fällen, wo ich den Dampf in zu grosser Menge in den Ofen leitete und nicht zugleich eine entsprechende Menge Luft zuliess, die Hitze vermindert anstatt erhöht.

Ich habe auch einige Versuche mit Hochdruckdampf angestellt; derselbe strömte natürlich mit grosser Gewalt auf das

Brennmaterial, und der Erfolg war, dass die Hitze in der Nähe der Stelle, wo der Dampf eindrang, sich verminderte und das Brennmaterial fast ganz auslöschte. Damals versuchte ich nicht, ob er beim Aufsteigen durch den Ofen sich zersetzen und verbrennen würde; höchst wahrscheinlich geschieht diess aber, wenn die Temperatur hoch genug ist und eine hinreichende Menge Luft zutritt. Derselbe Hochdruckdampf löschte auch ein mit Kohks gefülltes Wärmbecken fast ganz aus, wie es zu erwarten war, da die Hitze in demselben zur Zersezzung des Dampfes und folglich zur Verbrennung seiner entzündbaren gasförmigen Producte nicht gross genug war.

Nach den Resultaten, welche ich erhielt, wäre es offenbar sehr wünschenswerth, dass an Werken, wo grosse Massen Brennmaterial verbraucht werden, durch in grossem Maassstabe angestellte Versuche ermittelt würde, wie weit die Ersparniss an Brennmaterial durch Anwendung von Dampf getrieben werden kann; ich schlage dazu vor, Dampf von gewöhnlichem Drucke an verschiedenen Theilen des Ofens einzuführen und zugleich Luft genug zuzulassen. Wenn dieses Verfahren eine vortheilhafte Anwendung gestatten sollte, so verdiente dann auch untersucht zu werden, ob es nicht gut wäre, den Dampf durch Röhren, welche in die Ofenmauern eingebettet sind, streichen zu lassen, um seine Temperatur bedeutend zu erhöhen, ehe er zum Brennmaterial gelangt; gerade so, wie man nach Neilson's (gegenwärtig in allen englischen Eisenwerken eingeführter) Methode sich erhitzte Luft für die Hohöfen verschafft.

Zur Färbechemie.

I.

Ueber einige Eigenschaften des Krappfarbstoffes.

Von

Gustav Schwartz.

(Bulletin de la société industrielle de Mulhausen. No. 49. 329.)

Versuche, welche ich über die Ausziehung des Farbstoffes aus Türkischroth gefärbtem Zeuge angestellt, haben mich zu Resultaten geführt, welche die allgemeine Ansicht über die Verbindung des Krapppigments mit der Baumwolle bestätigen und noch einige neue Thatsachen dargeboten, die mir der Bekanntmachung werth scheinen.

Ohne mich bei den vorläufigen und fruchtlosen Versuchen aufzuhalten, welche ich anstellte, ehe ich meinen Zweck erreichte, gehe ich sogleich zu dem Endresultate über und bemerke, dass das beste Mittel zur Ausziehung des Krapppigments aus Türkischroth gefärbten oder jeder andern gekrappten Farbe, ohne Veränderung der Farbe ein Gemenge war von Alkohol und Schwefelsäure, in dem Verhältnisse von 10 Th. Alkohol gegen 1 Schwefelsäure dem Gewichte nach. In diesem Gemenge, das ich schwefelsäurehaltigen Alkohol nenne, liess ich türkischrothe Zeugstückchen bis zur gänzlichen Entfärbung sieden. Diese Operation wurde in einem langhalsigen Kolben vorgenommen. Nachdem ich die Proben mit so viel von der Flüssigkeit übergossen hatte, dass sie damit getränkt waren, liess ich das Gemenge sieden, wobei ich den Hals des

Kolbens mit der Hand zuhielt, um einen Druck hervorzubringen und weniger Alkohol verdampfen zu lassen.

Die Flüssigkeit wurde dann abgegossen und ein nochmaliges Sieden reichte hin, um die Proben gänzlich zu entfärben. Die zusammengegossenen Flüssigkeiten wurden dann zum gänzlichen Erkalten hingestellt. Ihre Farbe war citrongelb mit einem Stiche ins Orangegelbe. Sie liessen eine flockige sehr leichte Substanz fallen, die, auf dem Filter gesammelt, ganz das Ansehen einer fettigen Säure hatten.

In die filtrirte Flüssigkeit brachte ich allmählig Ammoniak, um die Säure zu sättigen. Das in Alkohol unlösliche schwefelsaure Ammoniak schlug sich allmählig, in dem Maasse, als es sich bildete, nieder.

Beim Zusatz von Alkali entsteht eine violette Färbung, welche aber durch Umrühren verschwindet. Endlich tritt ein Zeitpunct ein, wo die Flüssigkeit, wenn man sie noch mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, violett bleibt; dann hört man mit dem Zusatz auf.

Die Flüssigkeit hat sich durch diese Bildung von schwefelsaurem Ammoniak erhitzt; man lässt sie erkalten und giesst sie vom Bodensatz ab; sie besitzt nun eine sehr dunkle röthlichviolette Farbe. Man lässt sie nochmals stehen, wodurch sich noch einige Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak absetzen; endlich giesst man sie neuerdings ab, verjagt das wenige überschüssige Ammoniak durch Kochen und verdünnt sie zuletzt mit ihrem gleichen Volum Wasser.

Beim Abdampfen wird die violette Auflösung zimmtbraun und lässt sogar etwas Farbstoff in Flocken fallen; auf Zusatz von Wasser scheiden sich noch mehr Flocken ab.

In der so bereiteten Flüssigkeit färbte ich nun Zeugstückchen, welche im Kuhmistbade behandelt worden waren.

Die Temperatur wurde auf 60° R. gebracht und auf diesem Grade bis zur gänzlichen Sättigung erhalten; kaum war das Muster im Färbebad, so zog es ausserordentlich schnell an; nach Verlauf einer Minute war es so dunkel, als ein Stück beim gewöhnlichen Krappfärben in zwei Stunden wird; die vollständige Sättigung geschah jedoch weniger schnell. Ich war nicht wenig darüber verwundert, dass die mit diesem Extracte erhaltenen Farben sich durchaus nicht von denjenigen

unterschieden, welche man beim gewöhnlichen Krappfärben erhält.

Um mich von der Haltbarkeit dieser Farben zu überzeugen, behandelte ich sie 1) mit Seife; 2) im Säurebade; 3) mit Seife; 4) im Säurebad und 5) wieder mit Seife.

Ich habe die gefärbten Muster freilich nicht auf den Bleichplan ausgelegt, glaube aber, dass die Passagen durch Säure und Seife die Haltbarkeit der Farben hinreichend beweisen; dazu kommt noch, dass im Winter, wo ich meine Versuche anstellte, die Wirkung des Lichts nicht sehr merklich ist.

Bei jeder dieser Passagen liess man die Flüssigkeit fünf Minuten lang kochen; auch wurden Säure und Seife in grösserer Menge angewandt, als bei den gewöhnlichen Passagen. Den Beweis für die Solidität der Muster liefert der Umstand, dass die Farben nach diesen Passagen noch satt waren und das Lilas einen bläulichen Ton hatte.

Da dieser Versuch mit dem Farbstoff eines türkischrothen Zeugstückchens angestellt wurde, war ich begierig zu erfahren, ob man mit Mustern von gewöhnlichem Krapproth dasselbe Resultat erhält. Ich wiederholte ihn daher mit einem einhändigen rothen Muster und die Nüancen, welche ich mit dem abgezogenen Farbstoff erhielt, gaben in der Haltbarkeit den vorhergehenden nichts nach.

Ich wiederholte endlich dieselben Versuche noch mit einem violetten Muster, einem einhändigen braunen Muster und sogar mit einem Schwarzboden und erhielt stets den vorhergehenden entsprechende Resultate, d. h. es mochte mit dem schwefelsäurehaltigen Alkohol ein rothes, schwarzes, braunes oder violettes Muster abgezogen worden sein, so liess sich mittelst des Extracts jede dieser Farben vollkommen rein und haltbar wieder darstellen. Nach diesen merkwürdigen Resultaten beeilte ich mich dieselben Versuche mit gänzlich erschöpftem Krapp zu wiederholen, um zu sehen, ob man damit haltbare Farben erhält: ich nahm also Krapp aus einer Färbekufe, färbte damit so lange für türkischroth vorbereitete Zeugstückchen, als er noch Farbstoff abgab, filtrirte ihn dann, süsste ihn mehrmals aus, trocknete ihn dann bei gelinder Wärme und behandelte ihn zwei Mal mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Ich erhielt

so eine viel sattere Auflösung als mit den Mustern; sie war dunkelbraun.

Nachdem ich dieselbe wie vorher behandelt und mit Wasser verdünnt hatte, färbte ich darin Zeuge bis zu ihrer Sättigung aus. Dann trocknete ich die Zeuge, um ihre Nüance mit denjenigen vergleichen zu können, welche ich mit dem von Türkischroth abgezogenen Pigment gefärbt und nicht geschönt hatte. Der Unterschied war auffallend: der Boden färbte sich nicht mehr bläulichroth, sondern hell röthlichgelb ein; das Violet war schon graulich und das Roth dunkel ziegelroth, kurz das Muster sah gerade aus, als wenn es mit Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide gefärbt worden wäre. Beim Schönen ergab sich, dass diese Farben nicht haltbar sind, so dass sie mit den im Extract von Türkischroth gefärbten keinen Vergleich aushalten.

Ohne besseren Erfolg wiederholte ich denselben Versuch mit einem guten Avignon-Krapp, welcher noch nicht zum Färben benutzt, sondern blos mit Wasser von 15° R. ausgewaschen worden war.

Durch einen Zusatz von Kreide beim Färben erhielt man sowohl mit erschöpftem als mit frischem Krapp merklich bessere Resultate.

Endlich stellte ich folgenden Versuch an: Krapp, welcher bei 15° R. ausgewaschen worden war, wurde mit Seifenwasser begossen und dann einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Nachdem er vollkommen ausgetrocknet war, behandelte man ihn mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und färbte in dieser (wie früher zubereiteten) Flüssigkeit, ohne genügendere Resultate zu erhalten, als bei den vorhergehenden Versuchen ohne Kreide.

Woher kommt es nun, dass die Versuche mit Extract von Krapp, der doch gerade so wie die gefärbten Muster behandelt worden war, nicht gelangen? Warum färbt das Extract eines Krapps nicht solid, wie das Extract von einem in Krapp gefärbten Muster?

Dieser Umstand liefert ein ganz neues Feld für Versuche. Zuerst vermuthete ich, dass der reine Farbstoff eine innige Verbindung mit den fetten Säuren bilde, welche entweder durch das Oelen oder die Seifenpassagen auf das Zeug kamen und

dass diese Verbindung die Eigenschaft besitze, der angewandten Säure zu widerstehen.

Ob diese Annahme gegründet ist, liess sich leicht ausmitteln: Ich nahm nämlich ein nicht geschöntes Muster von einem einhändigen rothen Muster, passirte es blos durch kochende Kleie, um den weissen Grund von den falben Theilen zu reinigen, und behandelte es dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die erhaltene Auflösung war nach dem Filtriren hellbraun; sie wurde mit Ammoniak gesättigt, decantirt, gekocht und mit Wasser verdünnt; endlich färbte man darin ein Muster, welches nach dem Färben gut aussah, den Schönungsmitteln widerstand und vollkommen so solid war, als wenn es mit dem von geschönten Zeugen abgezogenen Farbstoff gefärbt worden wäre. Hier waren also keine fetten Säuren vorhanden, welche den Farbstoff gegen die Einwirkung der Schwefelsäure hätten schützen können.

Indessen wirken die fetten Säuren doch in geringem Grade als Schutzmittel, wie folgende Versuche beweisen: Man färbe in der Flüssigkeit, welche man durch Behandlung des bei 15° R. ausgewaschenen Avignon-Krapps mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhält, ein Zeugstückchen, theile es in zwei Hälften und schöne die eine, passire hingegen die andere blos durch kochende Kleie; dann ziehe man den Farbstoff nach dem bekannten Verfahren von diesen zwei Zeugstückchen ab; färbe darin zur Vergleichung zwei neue Probestückchen, schöne sie, und man wird dann finden, dass das mit dem Extract von den geschönten Farben erhaltene etwas solider ist, als das andere.

Diese Versuche wurden mit gleichem Resultate auch mit dem Farbstoff des Elsasser Krapps wiederholt, welcher durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen worden war. Diese Nüancen sind indessen nur vergleichungsweise schöner, denn gegen die wie gewöhnlich mit unversehrtem gutem Avignon-Krapp gefärbten, zeigen sie noch einen auffallenden Unterschied. Wir wollen jedoch den Faden unserer Versuche wieder aufnehmen.

Um für meine ersten Versuche über die grössere oder geringere Solidität des Krapps eine Theorie zu finden und zugleich um die Natur des von soliden Probestückchen abgezo-

genen Farbstoffs kennen zu lernen, suchte ich mir den reinen Farbstoff von den Abschnitten zweier Stücke, wovon das eine wie gewöhnlich geschönt, das andere aber nach dem Krappen blos durch Kleie passirt worden war, in Pulverform zu verschaffen und untersuchte dann die Eigenschaften dieser beiden Substanzen.

Untersuchung der pulverförmigen Farbstoffe.

Der Farbstoff wurde von den zwei Zeugen, wovon der eine geschönt, der andere aber nicht geschönt worden war, wie bisher mit schwefelsäurehaltigem Alkohol abgezogen, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks das Erhitzen der Flüssigkeit nicht einstellte, sondern so lange fortsetzte, bis sie stark concentrirt war.

In beiden Fällen setzten sich zahlreiche Flocken von Farbstoff ab, welche sich auf Zusatz von destillirtem Wasser noch sehr vermehrten, so dass die Flüssigkeit eine breiartige Consistenz erhielt. Der Niederschlag vom nicht geschönten Zeuge, welchen ich mit N bezeichnen will, war viel bedeutender als derjenige, welchen der geschönte Zeug lieferte und den ich mit A bezeichne, obgleich die angewandten Zeuge gleich gross waren.

Jeder der beiden Niederschläge wurde nun auf ein besonderes Filter gebracht.

Der Niederschlag A lieferte beim Filtriren eine hellgelbe Flüssigkeit, welche beim Aussüssen desselben mit destillirtem Wasser immer heller wurde und endlich eine constante, kaum bemerkliche Farbe beibehielt.

Vom Niederschlag N lief eine hellbraune Flüssigkeit ab, welche sich in der Farbe lange gleich blieb, aber endlich so hell wie die vom Niederschlag A wurde: es waren ohne Zweifel die falben Theile, welche sich im letzteren Falle absonderten.

Die beiden Filter wurden so lange ausgesüsst, bis die durchgehende Flüssigkeit Barytsalze nicht mehr trübte und folglich alles schwefelsaure Ammoniak daraus entfernt war. Man liess die Filter hierauf abtropfen und dann einige Stunden in gelinder Wärme stehen. Während dieser Zeit überzogen sich beide mit einer ungeheuren Menge kleiner orangefarbiger Kry-

stalle, der Niederschlag N aber verhältnissmässig noch weit mehr als der andere. Ich kann den Temperaturgrad, wobei das Austrocknen Statt fand, nicht genau angeben, er war aber nicht stark genug, um die Filter zu verkohlen oder auch nur zu bräunen. Nach dem Austrocknen hatte der Niederschlag N die Farbe des Elsasser Krapps, trennte sich leicht vom Papier und konnte zwischen den Fingern zerrieben werden *).

Der Niederschlag A war dunkelbraun, fühlte sich fett an und blieb stark am Papier kleben, so dass man ihn nicht ganz davon trennen konnte.

Beim Sublimiren wurden beide schwarz und kamen in Fluss, indem sie einen gelben Dampf entbanden, welcher den Hals der Röhre mit orangefarbigen Krystallen überzog, die den beim Austrocknen des Niederschlags entstandenen ähnlich waren.

Der Niederschlag N verbreitete während des Sublimirens einen Geruch, wie man ihn beim Verbrennen des Krapps bemerkt; dagegen war der Geruch des Niederschlags A bei dieser Operation unerträglich und ganz demjenigen ähnlich, welchen man beim Destilliren von Talg zur Bereitung von Stearinsäure bemerkt.

Beide Substanzen hinterliessen nach der Sublimation eine kohlige Materie.

Als man den Niederschlag N mit destillirtem Wasser erhitzte, löste er sich darin zum Theil auf und Zeugstückchen, welche in dieser Auflösung gefärbt wurden, lieferten schöne und solide Farben. Hr. H. Schlumberger hat nach seiner Methode das Färbevermögen desselben bestimmt und gefunden, dass es eben so gross wie beim Alizarin ist, d. h. dass er 60 Mal so viel färbt, als ein gleiches Gewicht Krapp.

Der Niederschlag A blieb hingegen beim Erhitzen mit destillirtem Wasser an dem Gefäss hängen und färbte selbst durch anhaltendes Kochen die Flüssigkeit nur sehr schwach, so dass man in derselben keine Zeugstückchen ausfärben konnte. Als man diesen Niederschlag A hingegen mit Alkohol behandelte,

*) Bei einem anderen Versuche erhielt ich einen Niederschlag N von dunkel zimmtbrauner Farbe, was wohl daher rührt, dass derselbe viel länger ausgesüsst worden war; übrigens besass er dieselben Eigenschaften wie jener.

löste er sich darin sehr leicht auf, und die Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sehr gut färbte, lieferte solide Farben; sein Färbevermögen wurde nicht bestimmt.

Beim Glühen in einem Platintiegel entbanden die beiden Farbstoffe zuerst viel gelbe Dämpfe, wurden schwarz und kamen in Fluss, indem sie im Tiegel wie ein Schwamm sich auftrieben; in der Weissglühhitze hinterliessen sie endlich eine leichte flockige Substanz, welche 5 bis 6 p. C. vom Gewicht der angewandten Farbstoffe betrug, sich in den Säuren nicht auflöste und nach meiner Analyse grösstentheils aus schwefelsaurer Thonerde und etwas schwefelsaurem Kalk bestand *).

Aus diesen vergleichenden Versuchen geht nun offenbar hervor, dass der Niederschlag vom Extract eines geschönten Zeuges *eine Verbindung fetter Säuren mit Farbstoff ist.*

Ich habe diese Versuche auch mit dem pulverförmigen Farbstoff wiederholt, welcher mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus Avignon- und Elsasser Krapp ausgezogen und wie der von den Zeugen abgezogene behandelt worden war. Ich glaubte, dass man durch langes Aussüssen dieses pulverförmigen Extracts mit Wasser ein reineres Product erhalten dürfte, welches solidere Farben liefern könnte. Die Resultate waren auch allerdings genügender als beim directen Färben in einer mit Ammoniak gefällten Flüssigkeit, doch erhielt ich keine Farben, die als solid betrachtet werden konnten. Durch Zusatz von Kreide wurden die Farben auffallend besser, gerade so wie bei der angeführten Flüssigkeit.

Die pulverförmigen Farbstoffe von den beiden Krappsorten waren dunkelbraun, fast schwarz. Beim Einäschern verhielten sich alle beide wie das Pulver von gefärbten Zeugstückchen und lieferten eine eben so grosse Menge eines weniger flockigen Rückstandes, welcher ebenfalls aus schwefelsaurem Kalk und etwas schwefelsaurer Thonerde bestand; bei dem aus Avignon-Krapp dargestellten herrschte der Kalk vor.

Ich habe nun die vergleichende Untersuchung der pulverförmigen Farbstoffe von geschönten und nicht geschönten Zeu-

*) Die in der geistigen Pigmentlösung gefärbten Zeugstückchen enthalten stets Alaunerde und Kalk, wovon man sich durch Einäschern derselben überzeugen kann. A. d. O.

gen, sowie die Untersuchung derselben Substanz, welche man auf directem Wege aus Elsasser und Avignon-Krapp erhält, mitgetheilt; nun entsteht aber noch die Frage, was die Ursache der verschiedenen Resultate beim Färben ist. Warum färbt das Extract von Zeugen, sie mögen geschönt worden sein oder nicht, solid, der aus Krapp direct ausgezogene Farbstoff aber nicht? Die Erklärung dieses Umstandes muss ich Anderen überlassen; so viel geht jedoch aus meinen sämmtlichen Versuchen hervor:

1) dass der rothe Farbstoff des Krapps dadurch, dass er sich mit den auf den Zeugen befestigten Beizen vereinigt, hinsichtlich seiner färbenden Eigenschaften nicht modificirt wird;
2) dass die Schönungsoperationen seine Eigenschaften durchaus nicht verändern;
3) dass der rothe Farbstoff des Krapps eine einfache Pflanzensubstanz und keineswegs ein Gemisch oder eine Verbindung mehrerer Pigmente ist;
4) dass dieser Farbstoff, nachdem er schon auf dem Zeuge befestigt ist, durch die Seifenpassagen noch eine innige Verbindung mit den fetten Säuren eingeht.

Bericht des Hrn. Heinrich Schlumberger über diese Abhandlung im Namen des chemischen Comité an die Société industrielle erstattet.

Man hat schon seit langer Zeit angenommen, dass die verschiedenen Farben, welche man beim Färben mit Krapp erzielen kann, von einem und demselben Farbstoffe herrühren, hatte aber bis jetzt keinen sicheren Beweis dafür. Einige Chemiker glaubten in dem Krapp zwei verschiedene Farbstoffe gefunden zu haben, wovon der eine beim Färben das Roth und der andere das Violet giebt; diese verschiedenen Producte, welche sie bei ihren Analysen erhielten, müssen aber einer Veränderung des Farbstoffs durch die zur Ausscheidung desselben angewandten Agentien zugeschrieben werden. Die Versuche des Hrn. Gustav Schwartz setzen diese Frage ausser Zweifel und beweisen genügend, dass alle Krappfarben, das Roth, Ro-

senroth, Violet etc. durch ein und dasselbe Pigment hervorgebracht werden und dass die Entstehung der einen oder anderen einzig durch die Natur des auf dem Zeuge befestigten Beizmittels bedingt ist.

Aus denselben Versuchen hat Hr. Schwartz gefolgert, dass der Farbstoff des Krapps weder während des Färbens, noch durch die Schönungsmittel modificirt wird und dass letztere an die bereits auf dem Zeuge befestigte Verbindung von Pigment mit Beizen noch fette Säuren abgeben.

Ich bin von dem Comité für Chemie beauftragt worden, die Versuche zu wiederholen, und will nun meine Resultate mittheilen.

Der schwefelsäurehaltige Alkohol ist ein vortreffliches Mittel um den Farbstoff von Zeugen abzuziehen; behandelt man geschönte violette und rosenrothe Muster damit, so löst er sich leicht schon in der Kälte und augenblicklich in der Wärme auf; die Alaunerde und das Eisenoxyd, welche die Basis dieser beiden Farben bilden, werden dem Zeuge vollständig entzogen.

Merkwürdig ist, dass der von gefärbten und geschönten Zeugen abgezogene Farbstoff in dieser Flüssigkeit, obgleich sie sehr sauer ist, seine Eigenschaft solid zu färben, vollkommen behält, während eine ähnliche Auflösung, die man durch Behandlung von pulverförmigem Krapp (mit schwefelsäurehaltigem Alkohol) erhält, er mag nun zuvor mit Wasser ausgewaschen worden sein, oder nicht, beim Färben nur unsolide Farben liefert.

Hr. Schwartz folgert aus seinen Versuchen, dass der rothe Farbstoff des Krapps, indem er sich mit den auf Zeugen befestigten Beizmitteln verbindet, in seinen färbenden Eigenschaften nicht modificirt wird. Meiner Meinung nach reichen jedoch die Versuche des Hrn. Schwartz nicht aus, um diesen Schluss zu ziehen; ich glaube im Gegentheil, dass der Farbstoff während des Färbens modificirt wird und dass ihn dann das Lösungsmittel, womit man ihn von den Zeugen abzieht, wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückführt. In einer Abhandlung, welche ich demnächst der Gesellschaft vorlegen werde, beweise ich, dass der Farbstoff des Krapps

während der Färbeoperation oxydirt wird; das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol ist dann natürlich sehr geeignet, um ihn zu desoxydiren und in den Zustand zurückzuversetzen, worin er sich im Krapp befand.

Dass das durch Behandlung von Krapppulver mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bereitete Extract weniger solide Farben liefert, könnte daher rühren, dass in diesem Falle das Lösungsmittel auf den desoxydirten Farbstoff wirkt und ihn so modificirt, dass er nicht mehr solid färbt, während es bei seiner Einwirkung auf den durch die Färbeoperation schon oxydirten, auf dem Zeuge befindlichen Farbstoff, ein zum Solidfärben geeignetes Extract liefert.

II.

Ueber den Einfluss, welchen die Bestandtheile, die der Indig, ausser dem blauen Farbstoffe, enthält, beim Färben äussern.

(Bulletin de la société industrielle de Mulhausen No. 50.)

Die Gesellschaft hatte die Preisaufgabe gestellt: durch genaue Versuche die Rolle zu bestimmen, welche die im Indigo ausser dem blauen Farbstoffe enthaltenen Substanzen (wie das Indigbraun und das Indigroth nach Berzelius) beim Färben der Baumwolle mit Indig spielen, und auszumitteln, ob diese Substanzen nützlich oder schädlich, oder ob die eine oder die andere derselben zur Hervorbringung einer dauerhaften und schönen blauen Färbung nothwendig sei. Der Preis wurde der unten folgenden Abhandlung von Philipp Schwarzenberg in Cassel zuerkannt. Der über dieselbe von Herrn Gustav Schwartz im Namen des chemischen Comité an die Gesellschaft abgestattete Bericht enthält im Wesentlichen Folgendes:

Der Verfasser giebt zuvörderst an, dass der käufliche Indigo nach Berzelius vier verschiedene Substanzen enthält, den Indigleim, das Indigbraun, das Indigroth und das Indigblau. Seine Versuche beziehen sich auf zwei verschiedene Gegenstände: 1) die Bereitung des Indigs im Zustande der Reinheit, so wie die des Indigleims, Indigbrauns und Indigroths; vergleichsweise angestellte Färbeversuche mit völlig ge-

reinigtem und mit käuflichem Indigo; endlich allmähligen Zusatz von Indigleim, Indigbraun, Indigroth, und Vergleichung der auf diese Weise erhaltenen gefärbten Muster; 2) Untersuchung der Vitriolküpe und Bestimmung der Rolle, welche jede der genannten Substanzen in derselben spielt.

Reinigung des Indigs. Durch mehrmaliges Siedenlassen mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser wird der Indig vom Leim befreit; beim Abfiltriren erhält man eine saure Auflösung, welche mit Kreide gesättigt, filtrirt, zur Trockne abgedampft und wieder mit Alkohol aufgenommen, den *Indigleim* giebt. Der vom Leim befreite Indig wird mit concentrirter Kaliauflösung digerirt, welche das Indigbraun auflöst, darauf filtrirt man und zieht endlich das rothe Harz durch wiederholtes Sieden mit Alkohol aus. In diesem Zustande ist der Indig noch nicht hinreichend gereinigt, man unterwirft ihn deshalb der Desoxydation. Nachdem er regenerirt worden ist, reicht ein kurzes Sieden mit Alkohol zur vollständigen Reinigung hin.

Nachdem sich der Verf. den Indig im reinen Zustande dargestellt und zugleich die ihn begleitenden Substanzen für sich abgeschieden hatte, machte er folgende Versuche.

Er stellt eine Küpe an mit:

9 Gran ungereinigtem Indig.
27 — Kalk.
18 — schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol).
5 Unzen Wasser.

Sodann eine andere mit:

5 Gr. gereinigtem Indig.
27 — Kalk.
18 — schwefelsaurem Eisenoxydul.
5 Unzen Wasser.

In jeder dieser Küpen färbt er, nachdem sie sich geklärt haben, ein Baumwollenmuster während einer halben Stunde aus.

Ein drittes Muster wird mit der Auflösung des rothen Harzes in Alkohol imprägnirt, getrocknet und mit gereinigtem Indig gefärbt.

Ein viertes wird mit gereinigtem Indig unter Zusatz von rothem Harz in der Küpe gefärbt.

Ein fünftes wird in der vorhergehenden Küpe gefärbt zu der aber noch ein Gemenge von Indigbraun in Kali gelöst und

von Indigbraun, das aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällt war, zugesetzt wurde.

Ein sechstes wird mit gereinigtem Indig gefärbt, dem noch Indigleim und eine gewisse Menge von beiden Arten von Braun zugesetzt war.

Endlich stellte der Verf. noch einige Färbeversuche mit verschiedenen Verhältnissen zwischen reinem Indig und rothem Harz an, indem er das letztere entweder der Küpe zusetzte oder Muster in die mehr oder weniger gesättigten Auflösungen des Indigroth brachte, sie trocknete und in reinem Indig ausfärbte.

Bei Vergleichung der erhaltenen Farben findet der Verf.:

1) dass die mit gereinigtem Indig gefärbten Zeuge sich nicht von den mit käuflichem Indig gefärbten unterscheiden.

2) dass der Zusatz der drei fraglichen Substanzen zur reinen Indigküpe weder die Schönheit noch den Ton der Farbe ändert, nur das rothe Harz schien die Farben dunkler und trüber zu machen. Die Dauerhaftigkeit der Farben, durch Seife und Aussetzen an die Luft geprüft, fand sich in allen Fällen gleich.

Untersuchung der Vitriolküpe. Klare Flüssigkeit. Giesst man sie in verdünnte Schwefelsäure, so fällt der reducirte Indigo nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Indigleim. Der Indigniederschlag mit Kali behandelt gab dem Verf. keine Spur von Indigbraun, aber Alkohol zeigte eine geringe Spur von Indigroth an.

Bodensatz der Küpe. Er wurde bei abgehaltner Luft mit gekochtem Wasser gewaschen und dann mit schwacher Schwefelsäure behandelt, welche eine geringe Menge Indigleim gab. Ein andrer Theil, der anfangs mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure und dann mit Kali behandelt worden war, gab eine beträchtliche Menge Indigbraun. Alkohol zeigt die Gegenwart von Indigroth an.

Der Verf. findet demnach in dem Bodensatze der Küpe, Indigleim in geringer Menge, das ganze Indigbraun und eine beträchtliche Menge Indigroth.

Die klare Flüssigkeit enthält Indigleim und Indigroth. Das Roth schlägt sich seiner Meinung nach beim Färben gleichzeitig mit dem Blau nieder; während das Braun in der Küpe

bleibt. In der That zog er Indigroth aus einem blaugefärbten Zeugstücke aus, ohne aber Braun oder Indigleim ausziehen zu können.

Diess sind die vom Verf. angestellten Versuche. Seine Abhandlung ist von den zu jedem Versuche gehörigen Mustern begleitet.

Ehe ich zu den allgemeinen Schlüssen übergehe, will ich die Versuche beschreiben, welche ich zur Prüfung der Angaben des Verf. angestellt habe. Diese wurden in einem grössern Maassstabe als die des Verf. angestellt, um die Resultate deutlicher zu machen. Ich operirte deshalb mit Grammen statt mit Granen. Jedes Muster wurde nach dem Färben und gutem Auswaschen durch verdünnte Schwefelsäure von 5° B. bei 40° R. genommen, eine sehr nöthige Operation, welche der Verf. vernachlässigt hat, daher sind auch alle seine Nuançen trübe und gestatten keine genaue Vergleichung. Statt das Ausfärben auf eine bestimmte Zeit zu beschränken, suchte ich vielmehr allen Mustern eine gleiche Nuançe zu geben, um leichter ihre Lebhaftigkeit beurtheilen zu können.

Ueberdiess machte ich die Färbeversuche auf zweierlei Art: 1) mit krystallisirtem Indig und Zusatz verschiedener bekannter Körper 2) mit käuflichem Indig, der zuvor vom Indigleim befreit und dann zum Färben benutzt, darauf von Braun befreit und wieder zum Färben genommen, endlich, als er nur noch Roth enthielt, zur nämlichen Operation angewandt wurde. Auf diese Weise erhielt ich so viel als möglich das Braun und Roth einzeln mit dem Indig verbunden, aber im natürlichen Zustande, nicht in dem einer künstlichen Mischung.

Das leichteste, wenn auch nicht das wohlfeilste Mittel, um mir krystallisirten Indig zu verschaffen, schien mir die Sublimation. Zu diesem Behufe brachte ich gepulverten Indig auf eine Blechtafel, die ich auf einen mit glühenden Kohlen geheizten Ofen legte. Nach einer reichlichen Entwicklung gelber Dämpfe, die einen starken Geruch nach gebranntem Horn verbreiteten, bedeckte sich der ganze obere Theil des Indigs mit Krystallen, während der Theil, welcher mit dem Bleche in Berührung stand, verkohlt war. Mit einer Messerklinge liessen sich die Krystalle leicht abnehmen, und ich wählte nur diejenigen aus, welchen keine Kohle anhing.

Nachdem ich mir auf diese Weise eine hinreichende Menge krystallisirte Indig verschafft hatte, liess ich denselben wiederholt mit Alkohol sieden, um ihn von etwas Roth zu befreien. Dann unternahm ich die folgenden Versuche, die ich mit den nöthigen Mustern begleite.

1. Färbung mit 4 Grm. käuflichem Indig.
   16 — schwefelsaurem Eisenoxydul.
   16 — Kalk.
   1½ Liter Wasser.
2. Färbung mit 3 Grm. sublimirtem Indig.
   12 — Eisenvitriol.
   16 — Kalk.
   1½ Liter Wasser.
3. Gleiche Küpe mit Zusatz von ½ Grm. Indigleim.
4. Färbung des mit rothem Harze getränkten Musters mit sublimirtem Indigo.
5. Gleiche Küpe mit Indigroth in Auflösung.
6. Sublimirter Indig, Roth und Leim.
7. Sublimirter Indig und blosses Indigbraun.
8. Sublimirter Indig, Braun und Roth.

Alle diese Küpen wurden in gleichen Verhältnissen als die erste mit sublimirtem Indig allein angestellt.

Andrerseits machte ich drei Färbeversuche:

1) mit käuflichem Indig, der vom Leim
2) mit Indig, der vom Leim und Braun
3) mit Indig, der vom Roth und vom Leim befreit war.

Die in allen diesen Versuchen erhaltenen Muster wurden nach dem Färben gut gewaschen, dann, wie angegeben, durch verdünnte Schwefelsäure von 5° B. bei 40° R. genommen.

In der Lebhaftigkeit der Nuançen lässt sich, wie die Muster zeigen, kein Unterschied wahrnehmen. Nur das mit der weingeistigen Auflösung des Indigroth getränkte Muster ist, wie auch der Verf. bemerkt, schmutzig. Allein dieser Versuch ist nicht von Einfluss und das Resultat beruht wahrscheinlich nur auf einer mechanischen Adhäsion des Harzes an dem Zeuge, was bei käuflichem Indig nicht statt finden kann.

Es blieb nur noch der Zustand der Vitriolküpe zu untersuchen übrig. Ich arbeitete zu dem Behufe mit einer Küpe im Grossen, von welcher ich etwa 2 Liter der klaren Flüssigkeit nahm.

Diese Flüssigkeit gab mir, so wie dem Verf., Indigroth und Indigleim, aber ausserdem erkannte ich in dem gefällten Indigblau eine kleine Menge Indigbraun, welche Substanz der Verf. nicht darin fand. Es kann sehr leicht geschehen, dass ein wenig Braun, ohngeachtet seiner Unlöslichkeit, in der grossen Masse der alkalischen Küpenflüssigkeit aufgelöst bleibt, welche dann bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure dieses Braun fallen lässt.

Andrerseits wurde der Bodensatz derselben Küpe in einem grossen Ballon zuerst mit gekochtem Wasser, dann mit einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, endlich gegen 40 mal mit immer neuen Quantitäten Wasser gewaschen und jedesmal die Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgenommen. Der Rückstand wurde auf die vom Verf. angewandte Art untersucht. Es fand sich darin äusserst wenig Indigleim, eine merkliche Menge Braun und eine in der Weingeistlösung kaum wahrnehmbare Spur von Indigroth und endlich Indigblau.

Der Verf. erwähnt die Gegenwart des Blau nicht, aber es ist anzunehmen, dass er es darin fand, um so mehr als er keine so anhaltenden Waschungen und kein desoxydirendes Mittel anwandte.

Hätte man durch noch öfteres Waschen mit Kalk und Eisenvitriol allen Indig entfernen können, so würde man wahrscheinlich auch kein Roth mehr in dem Bodensatze gefunden haben, wegen der Assinität dieses Harzes zum Indigblau.

Ohngeachtet der kleinen Unterschiede zwischen meinen Versuchen und denen des Verf. ist es doch gewiss, dass das Braun allein in dem Bodensatze der Küpe zurückbleibt, und dass dieser ausserdem sehr wenig Indigleim endlich Indigroth und folglich auch Indigblau enthält.

Es blieb nun noch eine vom Verf. angegebne Thatsache zu prüfen übrig, nämlich, ob sich das rothe Harz beim Färben auf die Baumwolle niederschlage und auch nach der Reinigung darauf zurückbleibe. Da der Verf. seine Muster nur unvollkommen gereinigt hatte, so zweifelte ich, ob sich auch auf den meinigen, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, rothe Substanz finden würde. Ich vermuthete also, dass der Indig durch seine Befestigung auf der Baumwolle seine Verwandtschaft zum rothen Harze verlieren werde und letzteres

sich durch ein gutes Waschen leicht werde entfernen lassen. Um diese Vermuthung zu bestätigen machte ich folgenden Versuch.

Ich nahm ½ Elle blaugefärbtes Baumwollenzeug und unterwarf es der Desoxydation durch geeignete Verhältnisse von Aetzlauge und Zinnchlorid. Nach gänzlicher Entfärbung des Zeuges goss ich die Flüssigkeit ab und liess sie sich an der Luft oxydiren. Das wiedererzeugte Blau, welches sich allmählig absetzte, wurde gewaschen und dann mit Alkohol zum Sieden gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, um das aufgelöste Blau zu fällen, welches die Unterscheidung des Roth hinderte; es zeigte sich dann eine sehr deutliche rothe Färbung.

Zu diesem Versuche veranlasste mich der Umstand, dass ich bei Behandlung kleiner Muster kein Roth gefunden hatte; die Schuld lag daran, dass ich die weingeistige Flüssigkeit nicht abgedampft hatte, um das Blau zu fällen. Ich wiederholte deshalb das Sieden der Muster mit Alkohol, und diessmal gelang es mir das Roth nachzuweisen.

Uebrigens hat diese Substanz, wie auch der Verf. bemerkt, keinen Einfluss auf die Lebhaftigkeit des Blau, da sie sich in zu geringer Menge auf den Stoff niederschlägt.

Nach Aufzählung dieser Versuche, welche fast in allen Punkten mit den in der Abhandlung beschriebenen übereinstimmen, will ich in wenig Worten die Schlussfolgerungen des Verf. mittheilen, welcher die aufgestellte Frage folgendermassen beantwortet:

„In der Vitriolküpe ist der grösste Theil des Indigleims aufgelöst, eine geringere Quantitat bleibt in dem Bodensatze der Küpe. Er hat übrigens keinen Einfluss bei der Färberei.“

„Das Braun bleibt, weil es eine unlösliche Verbindung mit dem Kalke bildet, im Bodensatze der Küpe. Es hat keinen Einfluss beim Färben, die Küpe mag hell oder trübe sein.“

„Ein Theil des rothen Harzes endlich, scheint nur vermöge des Indigblaus, welches seine Löslichkeit bewirkt, in der Küpe aufgelöst zu bleiben. Ein andrer Theil desselben bleibt im Bodensatze, wegen des Indigs, der sich in diesem in Verbindung mit dem Kalküberschusse befindet.“

„Das aufgelöste Roth befestigt sich mit dem Indig auf die Baumwolle, ohne jedoch einen Einfluss auf ihre Farbe zu äussern.“

Alle diese Schlüsse finden sich durch meine Versuche bestätigt u. s. w.

Abhandlung des Hrn. Phil. Schwarzenberg.

Nach den Untersuchungen von Berzelius enthält der Indigo vier verschiedene Materien, welche der berühmte Chemiker mit den Namen Indigleim, Indigbraun, Indigroth und Indigblau bezeichnet. Die von der Société industrielle zu Mühlhausen aufgestellte Frage verlangt zu bestimmen, welches der Einfluss sei, den die drei ersten dieser Substanzen beim Färben der Baumwolle ausüben. — Um mich der Lösung dieser Aufgabe zu nähern, schien es mir nöthig zu sehen, in welchem Zustande sich diese drei Substanzen in der Vitriolküpe befinden, die am gewöhnlichsten zum Färben der Baumwolle benutzt wird. Dann musste ich den blauen Farbestoff und die übrigen Substanzen isoliren, um Färbeversuche mit dem gereinigtem Blau, so wie mit demselben im Gemenge mit den andern Materien anstellen zu können.

Ich übergehe hier als unnöthig die chemischen Details dieser Untersuchung, und beschränke mich auf eine Uebersicht der Versuche und der erhaltenen Resultate. Ich beginne mit Angabe der Methode von Berzelius, deren ich mich bediente, um das Indigblau zu reinigen, da diese Methode zugleich die mit der Indigküpe angestellten analytischen Versuche rechtfertigt.

Ich liess den feingeriebenen Indig zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann wiederholt mit Wasser, mit einer neuen Portion Säure und neuem Wasser sieden, bis diese Agentien nichts mehr auszogen. Ich neutralisirte die mit dem Waschwassern vereinigten sauren Flüssigkeiten durch reinen kohlensauren Kalk und filtrirte sie dann vom gebildeten schwefelsaurem Kalk ab. Ich verdampfte die Flüssigkeit zur Trockne und behandelte sie mit wasserfreiem Alkohol, welcher den Indigleim auflöste. Die filtrirte weingeistige Lösung hinterliess den Indigleim beim Abdampfen.

Der von dem grössten Theile seines Leims befreite Indigo wurde gelinde mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali erwärmt, welche das Indigbraun auflöste. Ich filtrirte den rückständigen Indigo ab und süsste ihn aus, was sehr lange dauert, denn die Behandlung des Indigs mit Kali bewirkt eine ausserordentlich feine Zertheilung desselben, so dass er die Poren des Filters verstopft. Ich hatte nun eine Auflösung von Indigbraun in Kali, da aber die verdünnte Schwefelsäure den Indigleim nicht vollständig vom Indig abscheidet, so enthält diese Auflösung immer ein Theil davon und überdiess eine kleine Menge Indigblau.

Ich setzte Schwefelsäure zu einem Theile dieser Auflösung und erhielt einen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Indigbraun mit Schwefelsäure ist. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt und gut gewaschen, so enthält er keinen Indigleim, da dieser aufgelöst bleibt. Dagegen enthält er eine kleine Menge Blau, die ohne Einfluss bei den folgenden Versuchen ist. Es war mir unmöglich, das Indigbraun rein darzustellen, denn dieser Körper besitzt so mächtige Verwandtschaften, sowohl zu den Säuren als zu den Basen, dass man bis jetzt keine Methode kennt, ihn zu isoliren.

Nach der Behandlung mit Aetzkali liess ich den Indig mit Alkohol sieden, um das Indigroth aufzulösen und abzuscheiden. Dieser Stoff scheint mit einer besondern Verwandtschaft zum Indigblau begabt zu sein, und es ist schwer ihn zu trennen, theils wegen dieser Verwandtschaft, theils weil er nur wenig in Alkohol löslich ist. Indig, welchen ich zwanzig Mal mit Alkohol hatte sieden lassen, enthielt immer noch Indigroth. Die weingeistigen Auflösungen enthalten, ausser dem Indigroth, eine gewisse Quantität Indigbraun und Kali. Ich verjagte den grössten Theil des Alkohols durch Destillation, es schlug sich dabei Indigroth nieder, welches abfiltrirt und gewaschen wurde. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt Indigroth und Indigbraun mit Kali. Ich mischte sie mit einigen Tropfen Essigsäure, welche das Roth niederschlug während das Braun aufgelöst blieb, so dass sie durch Filtriren geschieden werden konnten.

Wenn man den Indig auf diese Weise durch die verdünnte Säure, Aetzkali und Alkohol behandelt hat, so enthält das rück-

ständige Indigblau noch fremde Substanzen, und es ist nöthig dasselbe durch Desoxydation zu reinigen.

Ich mischte demnach 4 Quentchen dieses Blau mit 8 Q. frischgelöschtem Kalk, brachte diess in eine Flasche, die 4¾ Pf. Wasser fasste und füllte sie fast ganz mit heissem Wasser an. Sodann fügte ich 5 Q. 24 Gran schwefelsaures Eisenoxydul in etwas Wasser gelöst hinzu. Als das Blau auf diese Weise aufgelöst und reducirt worden war, liess ich die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers in verdünnte Salzsäure laufen, worauf das reducirte Blau sich niederschlug. Den blauen Niederschlag wusch ich auf einem Filter aus und kochte ihn dann wiederholt mit Alkohol aus, um ihm die letzten Antheile von Indigroth zu entziehen. Das auf diese Art erhaltene Blau sah ich für rein an und bediente mich desselben zu meinen Versuchen.

Wir wollen nun untersuchen, in welchem Zustande sich die Substanzen, ausser dem Indigblau, in der Vitriolküpe befinden.

Klare Flüssigkeit der Küpe. Wenn man die klare Flüssigkeit einer Indigküpe *) in verdünnte Schwefelsäure giesst, so fällt der reducirte Indig nieder und wird abfiltrirt. Die saure bräunliche Flüssigkeit, welche abfliesst, giebt, wenn sie mit Kreide gesättigt, abfiltrirt, zur Trockne verdampft, mit Alkohol behandelt, filtrirt und von Neuem zur Trockne abgedampft worden, den Indigleim. Diese Flüssigkeit enthält weder Roth noch Braun.

Nachdem das gefällte und oxydirte Indigblau gehörig gewaschen worden war, behandelte ich es mit einer concentrirten Kalilösung, welche nicht die geringste Spur von Braun auflöste. Ich brachte das Blau auf ein Filter, wusch es und liess es mit Alkohol sieden, welcher eine geringe Menge Roth auflöste. Dieser Versuch zeigt, dass in der klaren Küpenflüssigkeit, ausser dem Blau, auch noch Indigbraun und Indigroth aufgelöst sind.

Schüttelt man die klare Flüssigkeit mit Sauerstoff, schlägt sich das ganze Roth mit dem Indigblau nieder. Fast

*) Es ist stets von der mit Kalk, Eisenvitriol und Indig angestellten Küpe die Rede.

der ganze Leim bleibt aufgelöst und nur eine kaum wahrnehmbare Menge wird mit dem Blau und dem Roth gefällt.

Bodensatz der Küpe. Ich wusch den Bodensatz einer Küpe bei abgehaltner Luft mit ausgekochtem Wasser. Als dem Rückstande alle Indiglösung entzogen worden war, erhitzte ich ihn mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte, und wusch den Rückstand.

Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide gesättigt, filtrirt, zur Trockne abgedampft, trat an Alkohol eine kleine Menge Indigleim ab. Ich behandelte den auf dem Filter gebliebenen Rückstand, welcher grösstentheils aus schwefelsaurem Kalk besteht, mit kaustischem Kali, welches kein Indigbraun auflöste. Ein anderes Resultat wurde erhalten, als ich den Rückstand mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure behandelte. Als ich nämlich dem Rückstande alle löslichen Salze durch Waschen entzogen hatte, und ihn mit Salzsäure erhitzte, und dann, nach dem Auswaschen, mit Aetzkali behandelte, löste diessmal das Kali eine grosse Menge Indigbraun auf. Folgendes dürfte die richtige Erklärung dieser Erscheinung sein. Ich vermuthe, dass das Indigbraun in dem Bodensatze der Küpe an Kalk gebunden ist, behandelt man diese nun mit Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Indigbraun und schwefelsaurer Kalk, die beide unlöslich sind. Diese Körper bleiben also miteinander gemengt. Behandelt man dann mit Aetzkali, so bemächtigt sich dieses der Schwefelsäure, und bildet ätzenden Kalk, welcher, da seine Verwandtschaft zum Indigbraun grösser ist als die des Kalis für dasselbe, sich von neuem mit ihm verbindet. Die Salzsäure dagegen bildet unlösliches salzsaures Indigbraun und löslichen salzsauren Kalk, da dieser nun durch Waschen abgeschieden werden kann, so kann das Aetzkali, nach Zerlegung der unlöslichen Verbindung des Indigbraun, dieses auflösen.

Ich trennte die noch ungelösten Theile des Bodensatzes von der blauen alkalischen Flüssigkeit durch Filtriren und Waschen. Als ich sie dann mit Alkohol sieden liess, färbte sich dieser roth und löste eine beträchtliche Menge Indigroth auf.

In dem Bodensatze der Küpe befindet sich also eine geringe Menge Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

Der Indigleim und das Indigroth finden sich gleichmässig in der klaren Flüssigkeit der Küpe, aber das Indigbraun ist nur

im Bodensatze enthalten, was vorauszusehen war, da das Braun eine sehr grosse Verwandtschaft zum Kalke hat und damit eine unlösliche Verbindung bildet.

Das in der Küpe aufgelöste Indigroth schlägt sich an der Luft mit dem Indigblau zugleich nieder, während der Indigleim aufgelöst bleibt. Es ergiebt sich daraus, dass sich blos das Indigroth zum Theil mit dem Blau auf die Zeuge befestigen kann. Diess wird dadurch bestätigt, dass man aus blaugefärbten Zeugen, gleichviel ob sie in heller oder trüber Küpe gefärbt sind, weder Indigleim noch Indigbraun ausziehen kann. Lässt man dagegen solche Zeuge mit Alkohol sieden, so färbt dieser sich schwach roth, was die Gegenwart von Indigroth anzeigt.

Nach dem Vorstehenden könnte es hinreichend scheinen, keine weiteren Versuche anzustellen, als um die Rolle kennen zu lernen, welche das Indigroth beim Färben spielt. Indessen habe ich mich nicht hierauf beschränkt, und die folgenden Versuche in Bezug auf den Indigleim und das Indigbraun angestellt.

Die Schwierigkeit der Reinigung des Indigs erlaubte mir nur mit kleinen Quantitäten zu arbeiten, und ich musste versuchen, ob es möglich wäre, genügende Resultate durch Färbeversuche im Kleinen zu erhalten.

Zu dem Ende stellte ich eine Küpe in einer weithalsigen, gut verschlossenen Flasche an, mit

½ Quentchen ungereinigtem Indig.
1½ — Kalk.
1 — schwefelsaurem Eisenoxydul.
10 Unzen Wasser.

Diese Küpe gab das Muster No. 1, welches ein Mal ½ Stunde lang in klarer Küpe behandelt worden ist.

Eine andere, schwächere Küpe wurde angestellt mit

9 Gr. ungereinigtem Indig.
27 — Kalk.
18 — schwefelsaurem Eisenoxydul.
5 Unzen Wasser.

und gab die beiden Muster No. 2.

Diese Proben wurden gleichfalls in der klaren Küpe einmal eine halbe Stunde lang behandelt.

Obgleich diese Muster weder gleichmässig gefärbt noch

von einer schönen Nuançe sind, so schienen sie mir doch gut genug, um die Versuche in diesem Maassstabe fortzusetzen.

Bei den folgenden Versuchen wendete ich, statt der 9 Gran ungereinigtem Indigs, 5 Gran reines Indigblau an, weil die Menge von Blau, welche der Indig enthält, etwa in dem Verhältnisse von 5 : 9 sich darin befindet. Alle Muster wurden einmal eine halbe Stunde lang in der klaren Küpe behandelt, und dann blos mit Wasser gewaschen. Eine Küpe mit

5 Gr. gereinigtem Indig,
27 — Kalk,
28 — schwefelsaurem Eisenoxydul,
5 Unzen Wasser

angestellt, gab das Muster 3a.

Das Muster 3b wurde in eine Lösung von Indigroth getaucht, dann getrocknet und in der nämlichen Küpe gefärbt.

Dann wurde in die Küpe eine Auflösung von Indigroth in Alkohol gegossen und das Muster 3c erhalten, dessen Schönheit nicht von der des Musters 3a verschieden zu sein scheint.

Dass der Zusatz der Auflösung des Indigroth die Flüssigkeit der Küpe vermehrte und sie schwächer machte, erklärt, warum die Probe b heller als das Muster a ist. Das Muster 3d wurde erhalten, als der Küpe Indigleim, in Wasser gelöst, zugesetzt worden war.

Dann wurde ein Gemenge von Indigbraun, das durch Schwefelsäure gefällt war, und von Indigbraun in Kali gelöst, zugefügt, ein Gemenge, welches absichtlich gewählt wurde, um den Ueberschuss des Kalis durch die Schwefelsäure des schwefelsauren Indigbrauns zu sättigen. Beim Ausfärben erhielt ich das Muster 3e.

Alle diese Muster wurden nach und nach heller, in Folge der Schwächung, welche die Küpe durch das Ausfärben erlitt.

Die Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Substanzen der Küpe zugesetzt wurden, waren viel grösser als die sind, in welchen sie sich im Indigo befinden, indessen sieht man, dass sie die Nuançen weder verbessert noch verschlechtert haben. Nur das Muster 3b, welches vor dem Färben in eine Auflösung von Indigroth gebracht worden war, scheint eine weniger schöne Farbe zu haben als die übrigen.

Eine Küpe mit

5 Gran gereinigtem Indig, gemengt mit
2 — Indigroth,
27 — Kalk,
18 — schwefelsaurem Eisenoxydul,
5 Unzen Wasser

angestellt, gab das Muster No. 4.

Um mich zu überzeugen, dass Indigroth in der Küpe aufgelöst sei, fällte ich die klare Flüssigkeit durch atmosphärischen Sauerstoff und brachte sie auf ein Filter. Dieser Niederschlag mit siedendem Alkohol gab demselben eine tief rothe Farbe. Bei Vergleichung der Muster No. IV und III. 3 findet man keinen Unterschied.

In einer andern Küpe, wie die vorhergehenden mit reinem Indigblau angestellt, wurden die Muster No. V gefärbt. Das erste, a, war weisses Zeug. Die andern, b und c, wurden vorher in weingeistigen Auflösungen von Indigroth getränkt und getrocknet. Die Auflösung, in welcher c getränkt worden, war gesättigt, die Auflösung für b aber weniger. In diesen Versuchen hat das Indigroth, statt den Glanz der Farben zu erhöhen, sie vielmehr getrübt. Die mit Roth getränkten Muster sind übrigens dunkler als das Muster V. a, was sich leicht erklärt.

Eine andere Küpe, gleichfalls mit gereinigtem Indig angestellt, gab das Muster 6a. Es wurde dann Indigleim zugesetzt, um das Muster 6b zu erhalten, und dann mit Schwefelsäure gefälltes Indigbraun, gemengt mit einer Lösung von Indigbraun in Kali, um das Muster 6c zu erhalten. *)

Bei Vergleichung aller dieser Muster sieht man, dass die mit gereinigtem Indig gefärbten weder schöner noch schlechter sind als die mit käuflichem Indig gefärbten. Man sieht auch, dass der Zusatz der drei fraglichen Substanzen zur Küpe weder die Lebhaftigkeit noch den Ton der Farben geändert hat. Nur das Roth scheint sie ein wenig dunkler und trüber zu machen.

Um ihre Dauerhaftigkeit zu prüfen, setzte ich die verschiedenen Muster der Sonne aus und zog sie durch siedende

*) Ich setzte so viel Braun hinzu, dass davon in der Küpe aufgelöst blieb, welche dadurch eine schwärzlichbraune Farbe annahm.

Seifenauflösungen. Die mit gereinigtem Indigo gefärbten Muster zeigten dabei keine Verschiedenheit von den mit käuflichem Indigo, oder in den Küpen mit Zusatz der andern Substanzen, gefärbten Mustern.

Nach diesen Versuchen glaube ich die gestellte Frage folgendermassen beantworten zu können.

In der mit Kalk, schwefelsaurem Eisenoxydul und Indigo angestellten Küpe, wie sie gewöhnlich zur Färbung der Baumwolle angewandt wird, ist der grösste Theil des Indigleims aufgelöst, ein geringerer Theil bleibt in dem Bodensatze der Küpe, und beim Färben befestigt sich nichts davon mit dem Blau auf dem Zeuge. Da dieser Körper also aufgelöst bleibt, während sich das Blau auf dem Zeuge niederschlägt, so ist er ohne Einfluss beim Färben.

Die ganze Menge des Indigbraun giebt eine unlösliche Verbindung mit dem Kalke. Man findet nicht die kleinste Spur davon in der Küpe aufgelöst. Es kann demnach keinen Einfluss beim Färben in der klaren Küpe haben. Es ist aber auch anzunehmen, dass es beim Färben in der aufgerührten Küpe keinen Einfluss äussern werde, denn die Verwandtschaft des Indigbrauns zum Kalke ist so gross, dass der Kalk das Braun selbst aus seiner Verbindung mit Kali abscheidet, und diese grosse Verwandtschaft macht die Verbindung des Kalkes mit dem Braun wirkungslos. Uebrigens zeigten die in trüber Küpe gefärbten Muster bei der Untersuchung nicht die kleinste Spur von Indigbraun, was unzweifelhaft beweisst, dass es keinen Einfluss beim Färben besitzt.

Was das Roth anlangt, so verbindet sich dieser Körper nicht mit dem Alkalien, er ist unlöslich in den Auflösungen derselben, so wie in Kalkwasser. Ich hatte eigends eine Küpe mit Kalk, schwefelsaurem Eisenoxydul und Indigroth (statt des Indigblau) angestellt, aber nicht die kleinste Spur von Roth löste sich auf. Mengt man aber Indigroth mit reinem Indigblau, so löste sich gleichzeitig mit diesem eine merkliche Menge in der Küpe auf, während ein andrer Theil in dem Bodensatze blieb.

In diesem Falle verhalten sich die beiden Substanzen wie die in den mit ungereinigtem Indig angestellten Küpen.

Es ist demnach blos das Indigblau, welches die Löslich-

keit des Indigroth bestimmt. Diese Thatsache ist interessant genug, um eigene Untersuchungen über die Ursache derselben zu veranlassen. Aus Mangel an Zeit habe ich mich nicht damit beschäftigen können.

Das in der Küpe aufgelöste Indigroth schlägt sich mit dem Blau während der Wiedererzeugung desselben nieder und befestigt sich auf dem Zeuge, wenn ausgefärbt wird. Indessen haben wir gesehen, dass dieser Körper weder die Schönheit noch die Dauerhaftigkeit der Farbe vermehrt. Er ist demnach zur Hervorbringung einer soliden und glänzenden blauen Farbe nicht nöthig. In grosser Menge könnte es sogar die Farben dunkler und trüber machen.

Das reine Indigblau brachte weder schönere noch dauerhaftere Farben hervor, als der käufliche Indigo, zum Beweise, dass weder das Indigroth noch die andern beiden Bestandtheile beim Färben einen nachtheiligen Einfluss ausüben. Auch ist die Menge des Indigroth, welche sich in der Küpe auflöst und dann mit dem blauen Farbestoffe auf dem Zeuge befestigt zu gering, als dass man ihr einen Einfluss zuschreiben könnte.

Einige mit sublimirtem Indigblau unternommene Versuche sind nicht vollständig genug durchgeführt worden, um eine bestimmte Meinung darüber aussprechen zu können. Ich füge indessen 3 Muster, VII. a, b und c, bei, welche mit sublimirtem Indig gefärbt sind. Die ersten, a und b, wurden in einer Küpe gefärbt, die mit

9 Gran sublimirtem Indig,
27 — Kalk,
18 — schwefelsaurem Eisenoxydul,
6 Unzen Wasser

angestellt war. Die Probe a wurde dunkler auf der Seite, wo sie den Bodensatz der Küpe berührte.

Eine andere Küpe stellte ich mit

18 Gran sublimirtem Indigo,
108 — Kalk,
72 — schwefelsaurem Eisenoxydul,
10 Unzen Wasser

an. Aber in dieser Küpe erhielt ich keinen reducirten Indig aufgelöst, weil bei der zu grossen Menge des Kalkes das ganze reducirte Indigblau mit dem Kalke die unlösliche Verbindung bildete, welche stets bei Kalküberschuss entsteht.

Ich entzog diesen beiden Küpen das Indigblau, indem ich den Kalk und das Eisenoxyd durch Salzsäure auflöste; darauf stellte ich mit diesem Blau eine neue Küpe an, wobei ich die Vorsicht beobachtete, dem Kalke und dem Eisenvitriol mehr Indigblau zuzusetzen. In dieser Küpe erhielt ich das Muster VII c.

Aus der Vergleichung dieses Musters mit den vorhergehenden scheint sich zu ergeben, dass die Sublimation des Indig sein Färbevermögen nicht ändert.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Einige Ideen über Heilzung der Zimmer nach dem gegenwärtigen Standpuncte der Physik.*

Von

G. Osann.

So wenig als man den Naturforscher tadeln wird, der in sich den Beruf fühlt, den einmal eingeschlagenen Weg ohne andere Rücksichten, als die der Wissenschaft mit Beharrlichkeit zu verfolgen, so sehr wird man es lobenswerth finden, wenn er auf den Ruhepuncten, die er sich auf seinem mühsamen Wege wohl gönnen kann, den Anforderungen zu entsprechen sucht, welche die Bedürfnisse der Zeit an ihn richten. Er wird sich dann aufgefordert fühlen, das edle Metall, welches er in dem grossen Bau der Wissenschaft im Betrieb seines Ganges erbeutete, nicht verborgen liegen zu lassen, sondern an das Tageslicht zu bringen und auf eine nützliche Weise ins Leben übergehen zu lassen. Bezüglich der Verknüpfung von Beobachtung, Theorie und Praxis dürfte wohl kein besseres Vorbild aufgestellt werden, als Franklin. Die wenigen elektrischen Erscheinungen, welche er mittelst einer ihm geschenkten Glasröhre hervorbringen konnte, waren die Basis, auf welcher er weiter fortbauend die erste genügende Theorie gründete und zur Erfindung der Blitzableiter gelangte.

Vergleichen wir unsere jetzigen häuslichen Einrichtungen mit denen, zu welchen wir gelangen würden, wenn alle Schätze der Wissenschaft zu diesem Zwecke verwendet würden, so wird jeder Sachkundige gestehen, dass diese sich zu jenen

verhalten, wie die gegenwärtigen zu den früheren, bei welchen man noch gar keinen Gebrauch wissenschaftlicher Principien machte. Der Gründe, warum es so ist, sind mehrere vorhanden. Die sogenannten Praktiker halten sich so sehr auf der Oberfläche der Wissenschaft, dass sie nur das, was ihnen unmittelbar in die Hand fällt, zur Anwendung gelangen lassen, und die eigentlichen Gelehrten haben eine Abneigung, die Tiefen der Wissenschaft zu verlassen und sich mit praktischen Dingen zu befassen. Ausserdem ist aber auch der Weg einer wissenschaftlichen Gewissheit noch lange nicht so ins Leben übergegangen, dass sich hierdurch die Menschen leicht bewogen finden liessen, das, worin sie sich eingelebt haben, zu verlassen und mit etwas Neuem zu vertauschen. Das psychische Trägheitsmoment ist oft viel schwerer zu überwinden, als das physische.

Bei der Frage über Verbesserung der Einrichtung zur Heitzung der Wohnungen können zuvörderst zwei Gesichtspuncte angenommen werden. Es kann sich darum handeln, einem ganzen Districte eine solche Einrichtung zu geben, oder nur einzelne Häuser in dieser Beziehung besser einzurichten. Im ersten Falle würde man von dem Grundsatze auszugehen haben, die einzelnen Wärmeverluste, welche durch die besonderen Feuerungen in den einzelnen Wohnungen entstehen, zu vermeiden. Diess würde dadurch bewirkt werden, dass man sämmtliche Wohnungen aus einem gemeinsamen Reservoir mittelst heisser Luft erwärmte. Als Vorbild zu einer solchen Einrichtung würde die Erleuchtung einer Stadt durch Gas, welches ebenfalls aus einem gemeinsamen Reservoir in die einzelnen Quartiere strömt, dienen können. Um mich von dem Vorwurfe frei zu erhalten, als verlöre ich mich mit Projecten dieser Art in das Reich der Träume, mag es mir erlaubt sein, ein Beispiel anzuführen, in welchem nach diesem Princip Räume von sehr grosser Ausdehnung geheitzt werden. Dies Beispiel ist eben so merkwürdig durch das Zweckmässige der Ausführung, als durch die Zeit, aus welcher dasselbe herrührt. Das grosse weitläufig gebaute Schloss zu Marienburg in Preussen, dessen Bau im Jahre 1276 vollendet wurde, hat eine Einrichtung, wodurch sämmtliche Gemächer aus einem Reservoir mit erwärmter Luft geheitzt werden können, welches sich so voll-

kommen erhalten hat, dass sie bis jetzt noch die einzige Art ist, durch welche das Schloss geheitzt werden kann. In einem der unterirdischen Gewölbe befindet sich ein Rost und von der Decke des Gewölbes gehen verschiedene Röhren nach den Gemächern und enden in den Fussböden derselben. Die Ausgänge dieser Röhren sind mit kupfernen Deckeln versehen, welche leicht abgenommen werden können. Soll nun hiermit geheitzt werden, so werden weissglühende Steine auf den Rost gelegt, hierauf der obere Theil des Gewölbes bis zum Rost zugemacht und die Deckel der Ausgangsröhren in dem Zimmer geöffnet, welches erwärmt werden soll. Es entsteht nun ein Zug, die äussere Luft dringt durch den Rost zu den heissen Steinen, erwärmt sich daselbst und geht nun warm durch die Röhre in das Zimmer. Diese Heitzung ist jetzt noch im Gebrauch und giebt eine vollkommen genügende Wärme in den Zimmern.

Aus begreiflichen Gründen ist der zweite Gesichtspunct von bei weitem grösserer Wichtigkeit für uns. Ohne mich in Erörterungen einzulassen, welche darthun würden, wie unzweckmässig unsere gewöhnlichen Einrichtungen zur Erwärmung sind, will ich lieber gleich angeben, wie diese verbessert werden könnten. Diese Verbesserungen würden sein:

1) Gleichstellung des Heerdes der Oefen mit der Bodenfläche des Zimmers.
2) Zuführung der erwärmten Luft aus den unteren Oefen in die oberen.
3) Vermeidung schädlicher Räume.

Der erste Satz wird auf folgende Weise theoretisch begründet. Wenn man Thermometer in verschiedenen Höhen in einer geheitzten Stube aufhängt, so beobachtet man eine Zunahme der Temperatur der Luft nach oben. Der Grund hiervon ist, dass die erwärmten Luftschichten specifisch leichter sind, und daher in die Höhe steigen. Da nun die Erwärmung der Luft von der Höhe des Feuerheerdes in den Oefen anfängt, so wird ein beliebiger Raum im Zimmer eine um so höhere Temperatur haben, je niedriger der Feuerheerd ist. Es leuchtet also ein, dass unsere gewöhnlichen Oefen mit Beinen und Sockel ganz unpraktisch sind, und der Feuerheerd gleich über dem Boden des Zimmers angebracht werden muss. Um diesem Satze

mehr wissenschaftliche Gewissheit zu geben, habe ich folgenden Versuch angestellt. Es wurden in einem Zimmer 3 Thermometer aufgehängt. Das eine am Boden, so dass die Kugel desselben nur 1 Centimeter über dem Fussboden sich befand, die Kugel des zweiten befand sich in gerader Linie über demselben 134 Centimeter darüber und die Kugel des dritten, welches an der Decke sich befand, 95 Centimeter über dem zweiten. Nachdem nun das Zimmer einige Zeit durch Heitzung erwärmt worden war, wurden die Temperaturen an den Thermometern beobachtet und von unten anfangend folgende gefunden. Das erste Thermometer hatte eine Temperatur von 13,2° R., das zweite zeigte 15,15° und das dritte 17,60°. Der Feuerheerd im Ofen war $1\frac{1}{2}'$ über dem Fussboden. Nimmt man den Feuerheerd am Fussboden an und berechnet die Temperaturen des mittlern Thermometers nach obiger Progression, so erhält man 16,0°. Der mittlere Raum des Zimmers würde daher beinahe um einen Grad höher erwärmt sein.

Ich komme jetzt zum zweiten Puncte, welcher unter den hier zusammengestellten der wichtigste ist. Die physikalische Aufgabe, welche bei Construction eines Ofens zu lösen ist, ihm eine solche Construction zu geben, dass die erwärmte Luft, ehe sie in den Schornstein tritt, möglichst ihre Wärme abgetreten hat. Theoretischer Weise lässt sich leicht einsehen, dass nie eine Einrichtung getroffen werden kann, bei welcher die erwärmte Luft die gesammte Wärme abtritt, bevor sie in den Schornstein übertritt, denn die Verbrennung des Brennmaterials in den Oefen beruht auf dem Zuge und dieser auf der durch die Wärme bewirkten grössern Leichtigkeit der aus dem Ofen tretenden Luft gegen die sie umgebende. Er besteht daher nur so lange, als die austretende Luft noch erwärmt ist. Bei jedem Ofen muss demnach durch die davon gehende warme Luft ein Verlust an Wärme Statt finden. Ganz vermeiden lässt sich dieser nicht, allein es lässt sich leicht eine Einrichtung treffen, vermöge welcher anstatt der vielen Verluste durch die einzelnen Oefen nur ein einziger der Art Statt findet. Die Idee, welche dieser zum Grunde liegt, ist folgende. Um sie zu entwickeln, wollen wir annehmen, dass wie gewöhnlich die Oefen in den verschiedenen Stockwerken gerade über einander sich befinden. Nun sieht Jedermann leicht ein, wie man den hinter

denselben weggehenden Schornstein so einrichten kann, dass die erwärmte Luft, anstatt ununterbrochen in die Höhe zu gehen, durch die verschiedenen Oefen hindurchgeführt wird, und erst nachdem sie durch den letzten hindurchgeführt ist, zum Schornstein herausgeht. Um diese Einrichtung zu bewerkstelligen, ist weiter nichts nöthig, als den Schornstein bei der Höhe des Ofens zu verschliessen und durch eine seitwärts gehende Röhre die erhitzte Luft in den Ofen zu leiten, aus welchem sie dann, nachdem sie cirkulirt hat, wieder in den Schornstein tritt. Jedermann sieht ein, dass man nach dieser Einrichtung in den oberen Stocken um so weniger Brennmaterial brauchen wird, als die erhitzte von unten zuströmende Luft mehr Wärme hat, als die umgebende.

Gegen diese gewiss sehr einfache Idee scheint Folgendes eingewendet werden zu können. Man sollte meinen, dass durch die Zuführung der erwärmten Luft in die oberen Stocke Rauch entstehen müsste. Diess würde allerdings der Fall sein, wenn die Verbindung des Schornsteins mit den Oefen auf eine unzweckmässige Weise veranstaltet wird. Wird diese jedoch auf die Art bewirkt, dass das Rohr, welches die Luft einführt, an einer Stelle mündet, welche höher gelegen ist als die Thür, so kann, eben weil die einströmende Luft leichter ist als die umgebende, kein Rauch ins Zimmer gelangen. Ueberdem fällt dieser nachtheilige Umstand bei Oefen, welche von aussen geheitzt werden, ganz weg. Die von unten aufströmende erhitzte Luft würde demnach, anstatt ununterbrochen ihren Weg fortzusetzen, durch die Oefen hindurchgehen und hier einen Theil ihrer Wärme absetzen.

Was endlich den dritten Punct betrifft, so leuchtet ein, dass in jedem Zimmer Räume sich finden, deren Erwärmung nicht nothwendig ist. Die Wärme, welche sich der Luft, die in den Ecken des Zimmers an der Decke sich befindet, mittheilt, geht ganz verloren, da die Bewohner nie an diesen Stellen sich aufhalten. Diese wäre leicht zu gewinnen, wenn die Zimmer einen gewölbeähnlichen Bau erhielten. Ich meine damit nicht, dass man steinerne Gewölbe aufführen soll, sondern dass man mittelst Bretter der Decke eine solche Form geben soll. Da das Holz ein schlechter Wärmeleiter ist, so würde hierdurch die Wärme der Luft in dem Zimmer zurückgehalten

und demnach so viel als dieser Raum Wärme absorbiren würde, erspart.

Ich will es den Technikern überlassen, die hier ausgesprochenen Ideen weiter zu verfolgen. Ist es mir geglückt, die Aufmerksamkeit derselben auf diese Gesichtspuncte zu leiten, so habe ich vollkommen meine Absicht erreicht.

---

2) *Bereitung des Vitrum antimonii.*

Von

A. Werner.

Gestossenes und durch ein feines Haarsieb geschlagenes Schwefelantimon wird auf die Platte eines liegenden Reverberirofens zwei Finger hoch aufgetragen und gelindes Feuer gegeben, während das Pulver mit einer siebförmig durchlöcherten Krücke immerwährend umgerührt wird. Im Anfange der Operation hat man die grösste Sorgfalt auf Leitung des Feuers zu wenden, denn das Schwefelantimon schmilzt sehr leicht, und hängt, in diesen Zustand versetzt, beim Erkalten der Eisenplatte so fest an, dass die Masse auch mit dem Meissel davon sehr schwer zu trennen; am besten verfährt man, wenn die Operation so geleitet wird, dass die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schwefligе Säure immer mässig dampft und ohne dass der Schwefel sich entzündet; geschieht diess, so ist die Temperatur schon zu hoch, und nur durch eilige Verminderung des Feuers, indem man selbes herauskrückt und die Züge absperrt, wird man vielleicht noch im Stande sein, einem Flusse vorzubeugen, im entgegengesetzten Falle bleibt nichts übrig, als die klümprige oder geschmolzene Masse noch heiss aus dem Ofen herauszunehmen, neuerdings zu stossen und einer nochmaligen Operation zu unterwerfen. Ist aber die Arbeit im guten Gange, so steigert man, wenn sich die Dämpfe der schwefligen Säure vermindern, die Temperatur bis zur gelinden Rothgluth und erhält die Masse unter öfterern Umrühren so lange darin, als sich noch schwefligе Säure entwickelt. Man lässt jetzt den Ofen durch kurze Zeit auskühlen, krückt dann die aschgraue antimonige Säure heraus, trägt eine neue Quantität gestossenen Schwefelantimons ein und verfährt wie früher. Das

Schmelzen der antimonigen Säure mit Schwefelantimon unternimmt man am besten in mässig grossen hessischen Schmelztiegeln, um durch beschleunigte Schmelzung dem Verbrennen des Schwefels vorzubeugen, man lässt den bedeckten Tiegel so lange in der Gluth, bis die Masse ruhig mit spiegelnder Fläche fliesst, und giesst auf eine Marmorplatte oder blankes Kupferblech aus, stellt den ausgeleerten Schmelztiegel gleich in die Gluth zurück, trägt eine neue Quantität der Mischung ein und fährt auf diese Art fort, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Spiessglanzglases erzeugend. Das geschmolzene Product zerspringt beim Erkalten in grössere Stücke, die man nach Belieben in kleinere zerbricht. Es folgen vier verschiedene quantitative Verhältnisse, wodurch vier verschiedene Farbennüancen des Spiessglanzglases erzeugt werden.

1. 100 antimonige Säure mit 6,69 Schwefelantimon geschmolzen, geben ein dunkel hyacinthrothes, durchscheinendes Glas von glasartigem Bruch.

2. 100 antimonige Säure mit 5,28 Schwefelspiessglanz geschmolzen, geben ein sehr schönes, durchsichtiges, hyacinthrothes Glas; der Bruch wie oben.

3. 100 antimonige Säure mit 4,39 Schwefelantimon geschmolzen, geben ein gelblich rothes, durchsichtiges Glas; Bruch glasartig.

4. 100 antimonige Säure mit 3,35 Schwefelantimon geschmolzen, geben ein röthlich gelbes, durchsichtiges Glas; Bruch glasartig.

Nach Berzelius soll der Bruch von gutem Vitrum antimonii nicht glasartig, sondern krystallinisch sein; mehrere Versuche, es so zu erhalten, schlugen fehl.

Noch ist zu bemerken, dass nach diesen Angaben leicht ein anderes Product erzielt werden könnte, da der Erfolg einzig und allein durch die antimonige Säure bedingt wird; enthält sie noch Schwefelantimon, so wird die Menge des zuzusetzenden vermindert; einige Versuche, im Kleinen ausgeführt, würden über das richtige Verhältniss am besten belehrend sein.

3) *Bereitung von kohlensaurem Lithion am Lepidolith.*

Von

A. Werner.

Ein Theil sehr fein gepulverter, am besten geschlämmter Lepidolith wird mit 2 Theilen gestossenem Aetzkalk gemischt und in einem bedeckten Tiegel 1½ bis 2 Stunden einer starken Rothgluth ausgesetzt. Nimmt man auf ein Theil Lepidolith 1½ Theile Aetzkalk, so erfolgt die Zerlegung auch vollkommen, doch sintert die Masse schlackenartig zusammen und kann selten ohne Verlust des Schmelztiegels aus selbem herausgebracht werden, was bei obigem Verhältniss nicht der Fall ist, da die geglühte poröse Masse sehr leicht herausgenommen werden kann und der Tiegel noch viele Operationen aushält. Die vollständig erfolgte Zerlegung erkennt man daran, dass aller Glanz des Glimmers verschwunden und das Ganze sich als weissgraue Masse darstellt. Selbe gestossen wird mit Wasser zum dünnen Brei angerieben und mit wenig verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Während des Zusatzes der Säure schwillt die Masse stark auf und muss mit mehr Wasser wiederholt verdünnt werden. Die Flüssigkeit wird dann von den festen Theilen mittelst eines Spitzbeutels getrennt, der Rückstand noch zwei Mal mit Wasser angerührt und gepresst. Die geklärte, sämmtlich vereinte Lauge, welche Kalk, Alaunerde, Lithion, Spuren von Mangan und Eisen, sämmtlich an Schwefelsäure gebunden, enthält, wird durch Abdampfen vom Gipse geschieden, die anderen fremden Bestandtheile schlägt man durch kohlensaures Natron nieder, filtrirt, dampft ab, nun fällt aus der kochend heissen concentrirten Lauge das Lithion mit kohlensaurem Natron, welches in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst wird, als kohlensaures Hydrat. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim fernern Abdampfen noch etwas an kohlensaurem Lithion aus, welches mit dem andern vereinigt öfters mit Wasser angerührt und gepresst wird. Es ist gut, die rückständige Lauge ganz zur Trockne abzudampfen, dann neuerdings aufzulösen; oder das in ihr noch enthaltene Lithion auf die bekannte Weise mit phosphorsaurem Natron niederzuschlagen. Hat man eine grössere

Partie phosphorsauren Lithions gesammelt, so zerlegt man es auf andere Weise. Das noch feuchte kohlensaure Lithion wird zur vollständigen Reinigung in verdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; wird die verdünnte Lösung noch von kohlensaurem Ammoniak getrübt, so setzt man so lange hinzu, bis ein Niederschlag entsteht, entfärbt nöthigenfalls mit gereinigter Blutlaugenkohle, filtrirt, dampft ab und verfährt wie zuvor, nur dass man jetzt zur Fällung kohlensaures Ammoniak anwendet. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne ab und erhitzt bis alles überschüssig zugesetzte kohlensaure Ammoniak und das gebildete Chlorammonium verflüchtigt ist, wo Chlorlithion zurückbleibt, mit etwas kohlensaurem gemengt.

Der durch kohlensaures Ammoniak erhaltene schneeweisse Niederschlag wird einige Mal mit Wasser, zuletzt mit Weingeist vollständig ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet, und stellt sich als reines kohlensaures Lithion dar. Die Theorie des Processes ist zu bekannt, um einer Wiederholung zu bedürfen. Diese Methode hat vor andern den Vorzug der Wohlfeilheit und der einfachen Bereitungsweise; sie scheint mir besonders zur Darstellung des kohlensauren Salzes im Grossen geeignet, da, wie ich glaube, das Gemenge von Lepidolith und Kalk auch in einem Calcinirofen mit grosser Ersparniss an Brennmaterial gehörig durchgeglüht werden könnte.

---

4) *Neues Reagens für Salpetersäure.*

Von

J. W. Bailey.

(American Journ. vol. 32. April 1837. Daraus Bibl. univers. Juill. 1837.)

Die Substanz, welche der Verf. als Reagens für Salpetersäure vorschlägt, ist das von Caillot entdeckte Cyanquecksilber-Jodkalium. Man bereitet es, indem man Quecksilbercyanid mit Jodkalium zu gleichen Aequivalenten in etwas heissem Wasser auflöst. Das Salz schiesst sehr bald in schönen Krystallen an. Es ist diess dieselbe Verbindung, welche neuerlich empfohlen worden ist, um die Gegenwart von Salzsäure in der Blausäure zu entdecken.

Folgendes ist die Eigenschaft, welche das Salz zum Rea-

gens für Salpetersäure macht. Wenn man die schuppigen Krystalle des Salzes in die meisten Säuren taucht, so werden sie sofort schön roth, weil sie sich in Jodquecksilber verwandeln; bringt man sie aber in concentrirte Salpetersäure (1,4 bis 1,5 spec. Gew.), so werden sie sogleich schwarz vom freigewordenen Jod. Ein Schüppchen des Salzes in einen Säuretropfen von der Grösse eines Nadelkopfes gebracht, bringt diese Wirkung deutlich hervor.

Die Säuren, welche das Salz röthen, sind: Schwefelsäure, Salzsäure, Flusssäure, Chromsäure, Phosphorsäure (schwach verdünnt) und die gewöhnlichsten vegetabilischen Säuren, als Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure.

Die Substanzen, welche es schwärzen, sind: Gasförmiges Chlor, Chlorwasser (frisch bereitet), Brom, Schwefelwasserstoff, salpetrige Säure und Salpetersäure.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es auch von Bromsäure und Chlorsäure, vielleicht selbst von Jodsäure geschwärzt werden würde. Der Verf. hatte diese Säuren nicht im reinen Zustande zur Hand. Indessen verhindert die Methode, deren er sich bei der Anwendung des Reagens bedient, jeden Irrthum, der aus der Gegenwart dieser drei Säuren oder der des Schwefelwasserstoffgases entspringen könnte.

Man dampft das salpetersaure Salz zur Trockne ab, bringt eine kleine Quantität davon in eine Röhren-Retorte, giesst einige Tropfen Schwefelsäure darauf und erwärmt das Ganze gelinde mit einer Spirituslampe; ein Theil der flüchtigen Producte geht in die gleichfalls aus einer Röhre bestehende Vorlage über, in welche man vorher einige Schüppchen des Salzes gebracht hat. Schwärzen sich diese, so muss das Salz als ein salpetersaures betrachtet werden, vorausgesetzt, dass man sich von der Abwesenheit der kleinen Zahl anderer Körper überzeugt hat, die gleiche Wirkung hervorbringen. Uebrigens findet man bei der vorgeschlagenen Methode, das Salz zur Trockne abzudampfen und Schwefelsäure zuzusetzen, sehr leicht die Gegenwart oder Abwesenheit der Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure und des Schwefelwasserstoffgases, indem die Farbe der chromsauren Salze, die Entwicklung von Chloroxyd aus den chlorsauren Salzen, das Freiwerden von Jod aus den jodsauren und der Geruch des Schwefelwasserstoffes, diese

Körper erkennen lassen. Da Jodsäure und Bromsäure nicht flüchtig genug sind, um bei der angewandten Temperatur verflüchtigt zu werden, so kann ihre Gegenwart keinen Irrthum veranlassen.

Der Verf. hat ferner beobachtet, dass wenn das anzuwendende Salz oder das Jodquecksilber selbst mit Schwefelsäure in ein Probegläschen gebracht wird, und man die concentrirte Auflösung eines salpetersauren Salzes (mit Ausnahme der Quecksilber- und Silbersalze) hinzubringt, die rothe Farbe des Salzes oder des Jodquecksilbers verschwindet und durch die schwarze Farbe des Jods verdrängt wird. Selbst wenn die Schwefelsäure einen unlöslichen Niederschlag bildet, kann die Wirkung noch erkannt werden, denn beim Umrühren mit einem Glasstabe bemerkt man leicht schwarze Stellen.

Dieses Mittel kann zwar ebenfalls als Reagens dienen, aber die chromsauren, chlorsauren und vielleicht noch einige andere Salze würden gleiche Wirkungen hervorbringen. Die Destillation, wie sie oben angegeben wurde, ist deshalb vorzuziehen.

---

5) *Ueber einige Cyanverbindungen.*

Bette *) hat die in d. J. kurz erwähnte Untersuchung über einige Cyansalze fortgesetzt. Die Untersuchung des Magniumeisencyanürs zeigte, dass dasselbe $Fe\,Cy_2 + 2\,Mg\,Cy_2 + 10\,Aq$ sei, während der Verf. 9 At. Wasser vermuthet hatte.

Der Verf. hat ferner einige Verbindungen des Eisencyanids mit den elektropositiven Cyaniden dargestellt und untersucht, von welchen bisher nur sehr wenige, das Kaliumeisencyanid und das Kalium-Kobaltcyanid bekannt waren.

Natriumeisencyanid. Natriumeisencyanür wurde mit Chlor behandelt, bis die Auflösung keine Reaction auf Eisenchlorid mehr hervorbrachte. Die concentrirte Auflösung wurde mit Alkohol vermischt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen Krystalle wurden wieder aufgelöst, mit Alkohol behandelt und umkrystallisirt.

Das Salz bildet rubinrothe Säulen, die sich in Wasser

*) Ann. d. Pharm. Aug. 1837.

leicht lösen und an der Luft zerfliessen. Seine Zusammensezzung ist $Fe_2\ Cy_6 + 3Na\ Cy_2 + 2Aq$.

Ammoniumeisencyanid. Ammoniumeisencyanür durch Digestion von Bleicisencyanür mit kohlensaurem Ammoniak bereitet, wurde mit Alkohol vermischt, um das Cyanür bald abzuscheiden, es schied sich aber nicht krystallinisch aus, sondern die spirituöse Auflösung bildete zwei Schichten, von welchen die untere syrupartig war. Beide Auflösungen gaben honiggelbe Krystalle unter Absatz von Berlinerblau. Es wurde mit diesen und der Auflösung verfahren, wie beim Natriumeisencyanid. Die Auflösung gab schöne rubinrothe Prismen mit gelben Salmiakwürfeln besetzt, von denen sie durch Abschaben gereinigt und dann umkrystallisirt wurden. Das gereinigte Salz bildete schön rubinrothe, kurze, fast tafelförmige rhombische Säulen von sehr schönem Ansehn. An der Luft ist es unveränderlich, sonst stimmt es in seinen Eigenschaften sehr mit dem vorigen überein.

Die Zusammensetzung berechnet der Verf. nach seiner Analyse zu $Fe_2\ Cy_6 + 3N_2\ H_8\ Cy_2 + 6Aq$.

Magniumeisencyanid. Seine Bereitung ist die der übrigen. Das Cyanid bildet eine rothbraune Masse ohne Spur von Krystallisation, die sich in Wasser nicht auflöst. Die gelblichgrüne Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt. Die Zusammensetzung ist: $Fe_2\ Cy_6 + 3Mg\ Cy_2 + (17\frac{1}{2}?)\ Aq$.

Calciumeisencyanid, wie die vorigen bereitet, bildet schön morgenrothe Nadeln, die in trockner Luft unverändert bleiben, an feuchter aber zerfliessen und sich in Wasser leicht auflösen. Seine Zusammentzung ist $Fe_2\ Cy_6 + 3Ca\ Cy_2 + 10Aq$.

Kaliumbaryumeisencyanid. Diese Verbindung erhielt der Verf., statt des gesuchten Baryumeisencyanids, aus dem Niederschlag, welcher durch Vermischen der Auflösungen von Kaliumeisencyanür mit Chlorbaryum gebildet wird. Es wurden nämlich die Auflösungen von 2 M. G. Chlorbaryum und 1 M. G. Kaliumeisencyanür heiss mit einander vermischt und nach dem Erkalten kleine blassgelbe Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren schöne gelbe Octaeder lieferten. Nach Duflos sind die ersten nicht reines Baryumeisencyanür, sondern eine Verbindung desselben mit Kaliumeisencyanür, während nach demselben das Baryumcyanür ein gelbliches krystallinisches

Pulver darstellt. Der Verf. glaubte jedoch aus den Krystallen reines Baryumeisencyanid erhalten zu können, da er vermuthete, das schwer lösliche Baryumeisencyanür werde gleichfalls ein minder leicht lösliches Cyanid geben und das leichte in Wasser auflösliche Kaliumeisencyanid in der Mutterlauge zurücklassen. Unter dieser Voraussetzung wurde die Verbindung mit Chlor behandelt, dann vom überschüssigen Chlor durch Erwärmen befreit, mit etwas Alkohol vermischt, vom abgeschiedenen Berlinerblau abfiltrirt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Nach mehreren Tagen hatten sich Krystalle gebildet, die zum Theil von Nadeln des Kaliumeisencyanids besetzt waren. Unter diesen befanden sich einige bedeutend grosse, kurze, sechsseitige Säulen aus senkrecht gestellten von einem Mittelpuncte strahlig ausgehenden Blättchen gebildet von fast schwarzer Farbe. Die kleinen zeigten sich aus einem Haufwerk von Blättern gebildet, ebenfalls sehr dunkel, gegen das Licht gehalten, roth. Sie lösen sich in Wasser auf, an der Luft sind sie unveränderlich. Die Analyse zeigte, dass sie Kalium enthielten. Sie gab:

2	M. G.	Baryum
1	—	Kalium
2	—	Eisen
12	—	Cyan
6	—	Wasser.

Aus diesem relativen Verhältniss der Bestandtheile und aus der Form, welche die Krystalle nach dem Umkrystallisiren beibehielten, so wie daraus, dass nur bei der ersten Krystallisation sich die Abscheidung von Kaliumeisencyanid zeigte, nicht aber beim Umkrystallisiren, während doch das der Behandlung mit Chlor unterworfene Doppelcyanür aus gleichen Atomen Baryumeisencyanür und Kaliumeisencyanür zusammengesetzt ist, schliesst der Verf., dass das Salz wirklich eine chemische Vereinigung zweier Doppelcyanüre ist, aus 2 At. Baryumeisencyanid und 1 At. Kaliumeisencyanid, oder aus 3 At. des alkalischen Metallcyanids mit 1 At. Eisencyanid, worin das dritte Atom durch Kalium versetzt ist, betrachtet werden müsse.

6) *Neue Arsenikverbindungen.*

Simon hat in der neuesten Fortsetzung seiner Beiträge zur Kenntniss des Arseniks *) die Beschreibung und Analyse folgender arseniksauren Salze gegeben.

Basisch arseniksaures Quecksilberoxydul. Wird salpetersaures Quecksilberoxydul mit Arseniksäure oder einem arseniksauren Salze zusammengebracht, so entsteht ein Niederschlag, der anfangs weiss ist, später aber, bisweilen erst beim Auswaschen, roth wird. Man erhält die rothe Verbindung am besten durch Auflösen von salpetersaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure und Sättigung derselben mit Ammoniak. Sie ist ein basisches Salz, aus äusserst feinen Kryställchen bestehend. Beim Erhitzen entwickelt es etwas Wasser. Die Analyse gab annähernd die Formeln: $\dot{Hg}_2\,\ddot{As}$ für das wasserfreie und $\dot{Hg}_2\,\ddot{As} + \dot{H}$ für das wasserhaltige Salz.

In Wasser und Alkohol ist das Salz vollkommen unlöslich, leicht löslich aber in Salpetersäure. Salzsäure zersetzt es in Calomel und Arseniksäure, die sich auflöst. In salpetersaurem Ammoniak ist es etwas löslich. In einer Glasröhre erhitzt, giebt es erst Wasser, dann Quecksilber, und es bleibt arseniksaures Quecksilberoxyd zurück, das sich erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Neutrales arseniksaures Quecksilberoxydul. Wenn man das basisch arseniksaure Quecksilberoxydul oder auch reines Quecksilberoxydul mit überschüssiger concentrirter Arseniksäure behandelt und die Mischung bis zur Trockne abdampft, den trocknen Rückstand aber mit Wasser abschlämmt, so erhält man ein weisses in Wasser unlösliches Salz: wasserfreies neutrales arseniksaures Quecksilberoxydul, nach der Formel $\dot{Hg}\,\ddot{As}$ zusammengesetzt. In Wasser, Alkohol und Essigsäure ist es unlöslich, in Salpetersäure löst es sich, doch schwerer als das basische Salz. Wird die Lösung mit Ammoniak gesättigt, so fällt das basische Salz nieder. In dieses wird es auch durch Kali verwandelt. In der Hitze verhält es sich wie das vorige

*) Pogg. Annal. 1837. No. 6.

Doppelsalz aus basisch arseniksaurem und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Man erhält dasselbe, wenn eine Lösung von basisch arseniksaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure vorsichtig mit einer Schicht Wasser und dann mit Ammoniak übergossen wird, als eine am Boden und den Wänden des Glases sich absetzende krystallinische Salzmasse. Eben so erhält man es durch Sättigung der salpetersauren Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Abscheidung des basischen Salzes. Endlich fällt es, jedoch unrein, als weisser Niederschlag aus einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul beim Zusatz von sehr wenig verdünnter Arseniksäure nieder. In einer Glasröhre erhitzt gaben diese Verbindungen salpetrigsaure Dämpfe, eben so beim Uebergiessen mit Schwefelsäure. Die Analyse der krystallisirten Verbindung näherte sich der Formel $3\dot{H}g_2\,\ddot{A}s + 2\dot{H}g_2\,\ddot{N}$. Ob das Salz wasserhaltig sei, blieb ungewiss.

In Wasser und Essigsäure ist das Salz unlöslich, in Salpetersäure löslich. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak basisch arseniksaures Quecksilberoxydul. Die weissen Niederschläge, welche Arseniksäure in salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirken, scheinen diesem Salze anzugehören und sich unter Trennung vom salpetersauren Salze in das oben beschriebene basische Salz zu verwandeln. Das von Berzelius als weisse Verbindung beschriebene arseniksaure Quecksilberoxydul könnte vielleicht auch hierher gehören, und dann erklärt sich die Eigenschaft desselben, von Chlorwasserstoffsäure (ohne Abscheidung von Quecksilber) aufgelöst zu werden, durch den Gehalt an Salpetersäure.

---

7) *Ueber den Chlorcyanäther und das chlorcyansaure Methylen.*

Von

G. Aimé.

(Im Auszuge aus den Ann. d. chim. Fevr. 1837.)

Chlorcyanäther. Lässt man einen Strom von trocknem Chlor in absoluten Alkohol treten, welcher Quecksilbercyanür enthält, und sammelt in einer U förmig gebogenen und kaltge-

haltenen Röhre das Product, welches durch die Wärme, welche sich von selbst entbindet, überdestillirt, so erhält man ein Gemenge von Alkohol und einer ätherischen Flüssigkeit, die man durch Verdünnung mit Wasser abscheiden kann. Diese neue Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, ihr specifisches Gewicht ist 1,12, sie siedet unter 50° und brennt mit einer purpurnen Flamme, deren Rauch das salpetersaure Silber fällt. Alkohol und Aether lösen sie auf, durch Wasser wird sie aus der weingeistigen Auflösung gefällt. Methylenhydrat löst sie ebenfalls auf, flüssiges Ammoniak zersetzt sie augenblicklich unter Gasentwicklung.

Die weingeistige Auflösung zersetzt sich im Verlaufe von 24 Stunden, und man erhält als Rückstand eine krystallinische Substanz, die sich sehr gut in Wasser löst. Mit Wasser erwärmt zersetzt sie sich sehr leicht; diess kann sogar bei gewöhnlicher Temperatur geschehen. Ihr Geruch ist dem des Cyanchlorids ähnlich; sie reizt stark die Augen und ihr Geschmack ist dem der Blausäure ähnlich.

Diese neue Flüssigkeit besteht aus Chlorcyan und Aether; ihre Formel ist $C_2\ Az\ Cl + C_8\ H_8 + H_2\ O$.

Man kann also aus diesen Versuchen schliessen, dass das Chlorcyan eine Säure ist, da es mit dem Doppeltkohlenwasserstoff in Verbindung treten kann.

Jod und Brom, statt des Chlors angewandt, gaben keine analoge Verbindungen.

Chlorcyansaures Methylen. Die Analogie des Holzgeistes mit dem Alkohol liess die Existenz dieser Verbindung voraussehen, und sie hat sich bestätigt.

Lässt man Chlor in Holzgeist treten, welcher Quecksilbercyanür enthält, so erhält man bei gelinder Erhitzung eine der vorherbeschriebenen ähnliche Verbindung.

Ihr specifisches Gewicht ist 1,25, sie siedet unter 50°, sie brennt mit einer rothen, an den Rändern grünen Flamme. Ammoniak zerstört sie sogleich und Wasser nach Verlauf einiger Tage. Ihre Formel ist:

$$C_2\ Az\ Cl + C_4\ H_4 + H_2\ O.$$

Ihre Wirkung auf den Organismus ist der der vorhergehenden Verbindung ähnlich; es besteht zwischen beiden Aether-

arten und dem chlorkohlensauren Aether (éther chloroxocarbonique) eine grosse Analogie, welche Beziehung diese Verbindungen interessant macht.

---

8) *Auflöslichkeit des Quecksilbergases in Wasser.*

Bekanntlich wendete man früher das mit metallischem Quecksilber gekochte Wasser als Wurmmittel an. Weil sich indessen durch Reagentien in demselben kein Quecksilber nachweisen lässt, so hat man dasselbe für unwirksam gehalten und ausser Gebrauch gesetzt. Jetzt hat aber Wiggers in Göttingen (Pogg. Ann. 1837. No. 6.) gezeigt, dass das Wasser Quecksilberdampf aufzulösen im Stande ist, dessen Gegenwart man findet, wenn man das mit Quecksilber gekochte Wasser mit Salpetersäure versetzt und dann eindampft, worauf Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür das Quecksilber anzeigen. Natürlich kann die Menge des aufgelösten Quecksilberdampfes, bei der geringen Tension des Quecksilbers nur sehr klein sein.

---

rbo-
bin-

r.

chem
des-
eisen
sser
gen
eck-
man
mit
efel-
tür-
bei

Zur analytischen Chemie.

Ueber die Zusammensetzung und den Gebrauch des Filtrirpapiers.

Von

Ph. O. Werdmüller von Elgg.

Oft schon waren mir im Verlaufe chemischer Operationen Unregelmässigkeiten aufgestossen, wofür ich mir keinen Grund anzugeben wusste und die doch zu unbedeutend waren, als dass ich mir die Mühe hätte nehmen mögen, eine eigene Untersuchung anzustellen, um der Sache auf den Grund zu kommen, bis folgende Erfahrung mich von der Nothwendigkeit derselben überzeugte.

Ich hatte eine analytische Bestimmung von Kupferoxyd vorzunehmen, und befolgte hiebei genau das von Rose angegebene Verfahren der Fällung des Kupferoxydes als Schwefelkupfer aus der sauren Lösung u. s. f., und wich nur im mechanischen Verfahren der Oxydation des Schwefelkupfers von seiner Vorschrift ab, weil es mir sehr schwer schien, das Filtrum mit dem Schwefelkupfer nach der Behandlung in Salpetersäure oder Königswasser so vollständig auszusüssen, dass nicht Spuren von Kupfer verloren gehen sollten. Ich schlug daher folgenden Weg ein: Nachdem das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gehörig ausgesüsst und die Flüssigkeit so ziemlich abgetropft war, nahm ich das Filter vom Trichter und schwemmte das Schwefelkupfer vermittelst der Berzelius'schen Spritzflasche in ein untergehaltenes Glas,

in welchem sich etwas concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser befand. Das Filter wurde wieder zusammengelegt, in den Trichter gegeben, mit Schwefelwasserstoffwasser befeuchtet, um die Oxydation der Spuren Schwefelkupfer zu verhüten, welche sich noch darauf befinden mochten, und das Glas mit dem sehr schnell und fest sich absetzenden Schwefelkupfer mit der Schnautze nach vorwärts geneigt, damit das Schwefelkupfer sich in der Kante in einem recht kleinen Raume sammeln, und die Flüssigkeit sich leicht abgiessen lasse.

Nachdem nun der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen, und zwar auf das Filter, um die wenigen Flocken Schwefelkupfer aufzufangen, die etwa mitgingen, und einerseits nun das im Glase befindliche Schwefelkupfer auf die gewöhnliche Art behandelt, andererseits aber das Filter eingeäschert, um die Gewichtszunahme der Asche, welche bei sorgfältiger Behandlung 1 bis 2 Milligrammen nicht übersteigen wird, als Kupferoxyd in Rechnung zu bringen und dem aus dem Schwefelkupfer dargestellten Kupferoxyde zuzurechnen.

Es überraschte mich nun nicht wenig, zu finden, dass die Filterasche nicht nur keine Gewichtszunahme erlitten hatte, sondern selbst bedeutend weniger wog als sie sollte. In der Meinung schlecht operirt zu haben, wiederholte ich diese Arbeit mehrere Male mit aller Sorgfalt, und erhielt immer dasselbe Resultat. — Bald fiel mir ein, dass die Aschenbestandtheile des Papiers hier mit im Spiele sein möchten, und unternahm nun nachstehende Untersuchungen, wodurch meine Vermuthung vollkommen bestätigt wurde.

Zuvörderst wurde die Aschenmenge nochmals genau bestimmt, welche eine gegebene Menge des Filtrirpapiers hinterlässt, wobei, so wie überall, wo die verwendete Papiermenge nicht angegeben ist, 0,6 bis 0,7 Grammen Papier eingeäschert wurden. Es hinterliess 1 Theil Filtrirpapier an Asche

beim	1.	Versuch	0,00634
„	2.	„	0,00635
„	3.	„	0,00683
„	4.	„	0,00662
		Summa	0,02614
	¼	Summa	0,006535 . . Mittel.

Um nun die Wirkung der Säure auf das Papier kennen zu lernen, wurden gewogene Proben desselben durch mehrere Tage in verdünnte Chlorwasserstoffsäure und dann in oft gewechseltes, destillirtes Wasser gelegt, worauf sie eingeäschert wurden und folgende Aschenmengen gaben:

Beim	1.	Versuch	0,00151
„	2.	„	0,00173
„	3.	„	0,00184
„	4.	„	0,00176
		Summe	0,00684
	¼	Summe	0,00171 . . Mittel.

Die Säure hatte demnach nur 0,262 der Asche übrig gelassen und 0,738 davon aufgelöst. Der Rückstand war blendend weiss und knirschte stark zwischen den Zähnen, konnte demnach als Kieselerde betrachtet werden.

Nun musste die Wirkung der ätzenden Lauge ermittelt werden, womit das Filtrirpapier bei Analysen gar häufig in Berührung kommt. Zu diesem Endzweck wurde aus chemisch reinem, kohlensaurem Natron und reinem Kalk eine Lauge von 1,06 spec. Gew. gemacht, und nachdem ich mich von ihrer vollkommenen Reinheit (eine sehr kleine Menge Kohlensäure ausgenommen) überzeugt hatte, wurden vier gewogene Stücke Filtrirpapier in dieselbe eingelegt, 4 Tage bei + 35° C. erhalten, hierauf durch anhaltendes Einweichen in oft erneuertes Wasser möglichst ausgesüsst, getrocknet und eingeäschert. Es blieb an Asche zurück:

Beim	1.	Versuch	0,00492
„	2.	„	0,00463
„	3.	„	0,00447
„	4.	„	0,00507
		Summe	0,01909
	¼	Summe	0,00477 . . Mittel.

Die Lauge hatte demnach 0,730 der Asche übrig gelassen und 0,270 davon aufgelöst. Jene Asche wurde nun in kochender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei sie nur ein bischen Sand, aber kaum Spuren von Kieselerde zurückliess. Die Lösung wurde zur Vertreibung der grössten Menge überschüssiger Säure im Platintiegel stark eingedampft und nun die Lö-

sung gerade so untersucht, wie später bei der qualitativen Untersuchung der Filtrirpapierasche gezeigt werden wird, nur mit der Vorsicht, dass die zu untersuchende Flüssigkeit vor jeder Reaction auf das Volumen eines Fingerhutes abgedampft und in ein sehr spitzes Champagnerglas geschüttet wurde. Solchergestalt gelang es, sämmtliche Bestandtheile der Asche, die Kieselerde ausgenommen, ungeachtet der äusserst geringen Menge der untersuchten Substanz, nachzuweisen.

Wenn man nun das, was die Säure an Asche übrig lässt, und das, was die Lauge übrig lässt, addirt, so erhält man fast genau die Einheit (nämlich $0{,}262 + 0{,}730 = 0{,}992$), woraus sich die Vermuthung ganz ungezwungen ergiebt, dass ein jedes dieser beiden chemischen Agentien gerade jene Aschenbestandtheile des Filtrirpapiers auflöst, welche das andere übrig lässt, und umgekehrt. Daraus folgt aber, dass ein sowohl mit Lauge als mit Säure behandeltes Papier gar keine Asche zurücklassen sollte, was auch nahe eintrifft.

Um diess durch einen Versuch zu bestätigen, wurden 10 Proben Papier nummerirt und gewogen. No. 1. 2. 3. 4. und 5. wurden 3 Tage in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelegt und gelinde erwärmt. Hierauf wurden sie zwei Mal, jedes Mal 24 Stunden in destillirtes Wasser und endlich 10 Tage in Aetznatronlauge eingeweicht. Aus dieser kamen sie wieder 7 Mal in destillirtes Wasser, worauf sie getrocknet und eingeäschert wurden.

No. 1. hatte gewogen 0,7726 Grm. und gab 0,0007 Grm. Asche statt 0,0050 Gr. oder 0,14 des Normalquantums.

Da nun aber so kleine Aschenrückstände schwer zu wiegen waren, so wurden die Rückstände aller fünf Proben vereint gewogen, worauf sich folgendes Resultat ergab:

Alle 5 Proben wogen zusammen 3,6490 Grm. Diese hinterliessen an Asche 0,0037 Grm. statt 0,02385, oder — mit dem Partialversuch sehr nahe übereinstimmend — 0,156 des Normalquantums. — Diess ist begreiflich bedeutend zu viel, selbst mit Berücksichtigung des später zu erwähnenden Sandes im Papier; allein nachdem die Asche mit Wasser ausgekocht worden war, reagirte dieses deutlich alkalisch auf Lackmus-

papier, zum Beweis, dass trotz des sorgfältigen Aussüssens noch Natron im Papier zurückgeblieben war.

No. 6. 7. 8. 9. und 10. wurden nun zuerst in obiger Aetznatronlauge 10 Tage eingeweicht, in derselben ein Mal bis 70° C. erwärmt und hierauf drei Mal in Wasser gelegt. Aus diesem kamen sie in verdünnte Chlorwasserstoffsäure, worin sie 3 Tage liegen blieben und womit sie endlich 8 Stunden bis 80° C. erwärmt wurden, so dass sich die Säure sehr bedeutend concentrirte.

Sie wurden nun ein Mal in Wasser gelegt. Oefters konnte diess nicht geschehen, weil sie durch die Behandlung in der Säure schon allzu mürbe geworden waren.

Nach 4tägiger Immersion im Wasser wurden diese Proben eingeäschert. Sie wogen 3,4726 Grm. und hinterliessen an Asche 0,0018 Grm. statt 0,02269 Grm., oder 0,079 des Normalquantums. Auch diese Menge ist noch grösser als sie sollte, allein vermuthlich waren Spuren von Chlornatrium im Papier zurückgeblieben. — Dass es übrigens überhaupt nicht möglich sei, die Aschenmenge eines Papiers durch chemische Agentien ganz auf Null zu reduciren, werden wir später aus der Analyse der Asche des zu diesen Versuchen verwendeten Filtrirpapiers ersehen.

Aus dem bereits Gesagten, so wie aus dem am Eingange angeführten speciellen Beispiele geht zur Genüge hervor, wie wichtig es bei genauen quantitativen Analysen sei, zu berücksichtigen, ob die Asche eines Filters, welche man vom Gewichte eines geglühten Niederschlages abzuziehen hat, von rohem, oder gesäuertem, oder gelaugtem, oder gesäuertem und gelaugtem Papier herrühre. — Allein auch bei qualitativen Analysen kommen die Bestandtheile des Filtrirpapiers in Erwägung, da saure oder alkalische Filtrate hiermit verunreinigt sein werden.

Um daher hierin nicht in Dunkelheit zu schweben, muss man sich zuvörderst mit den Bestandtheilen des Filtrirpapiers bekannt machen, das man zu analytischen Untersuchungen zu verwenden gesonnen ist, und darnach die bei einer vorkommenden Analyse gefundenen Resultate corrigiren.

Als Beispiel von der Art, wie eine Analyse corrigirt werden müsse, möge hier die Analyse der Filtrirpapierasche selbst

folgen, und zwar zuvörderst auf gewöhnlichem Wege durchgeführt, dann mit den gehörigen Correctionen versehen. Die Menge der zu untersuchenden Asche wurde absichtlich etwas klein genommen, weil dann die Correctionen und ihr Einfluss um so auffallender sind. — Zum bequemern Verständniss wollen wir jedoch Einiges anticipiren und im Voraus sagen, dass die Bestandtheile der Filtrirpapierasche folgende sind: Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Kieselerde, wenig Sand und Spuren von Manganoxyd, Schwefelsäure und Chlor, welche letztere indess wegen ihrer äusserst geringen Menge gar nicht in Betracht kommen. Hiervon löst das Aetznatron die Kieselerde, die Chlorwasserstoffsäure aber die Talkerde, Thonerde und Kalkerde und das Eisenoxyd auf, während im ersten Falle Sand, Talkerde, Thonerde, Kalkerde und Eisenoxyd, im zweiten Sand und Kieselerde ungelöst bleiben.

A. Qualitative Analyse der Asche.

1) Eine kleine Menge der Asche wurde mit Wasser ausgekocht und dieses abfiltrirt. Dasselbe bläuete schwach rothes Lackmuspapier vermöge seines Talkerdegehaltes. Ein Theil des Filtrats wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und theils mit salpetersaurem Baryt, theils mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es erfolgte bei beiden Reagentien erst nach einiger Zeit ein äusserst schwaches Opalisiren. Ein anderer Theil desselben wurde mit Platinchlorid auf Kali untersucht, ohne dass sich jedoch eine Spur davon gezeigt hätte.

2) Etwas Asche wurde in Salpetersäure kochend aufgelöst und die eine Hälfte des Filtrats mit salpetersaurem Baryt, die andere Hälfte mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Bei beiden Reagentien zeigte sich nach einiger Zeit ein sehr schwaches Opalisiren.

3) Etwas Asche wurde mit kohlensaurem Natron gemengt und mit Wasser ausgekocht und filtrirt; das Filtrat wurde bis zu schwach saurer Reaction mit Salpetersäure versetzt und gab nun dieselben Reactionen wie 1. und 2.

4) Die frischgeglühte Asche zuerst mit Wasser, dann mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure benetzt, brauste nicht auf.

5) Die mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekochte

Asche hinterliess Kieselerde und Sand, und gab eine gelbe Auflösung, aus welcher durch Ammoniak Thonerde mit Metalloxyden gefällt wurde. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniak kleesauren Kalk und die vom kleesauren Kalk abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron einen Niederschlag von phosphorsaurem Talkerde-Ammoniak.

6) Der thonerdehaltige Niederschlag von 5., der zur Abscheidung des etwa vorhandenen Mangans vor der Filtration längere Zeit an der Luft stehen blieb, wurde auf dem Filter mit Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Durchgegangene mit überschüssigem kohlensaurem Baryt anhaltend erwärmt und filtrirt. Das Filtrat lieferte mit Schwefelammonium eine kaum bemerkliche Trübung.

7) Eine Lösung der Asche in Chlorwasserstoffsäure gab nach geschehener Filtration mit Kaliumeisencyanür einen blauen Niederschlag.

8) Eine etwas grössere Menge der Asche wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, dann drei Mal mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat gab, mit Salpetersäure angesäuert, dann mit salpetersaurem Baryt versetzt, ein sehr schwaches Opalisiren. Hierauf wurde die Flüssigkeit abermals filtrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch abermals ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeit hervorgebracht wurde. Nun wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure versetzt und filtrirt, um Baryt und Silberoxyd abzuscheiden. —

Das Filtrat gab nun mit Ammoniak einen Niederschlag von möglicher Weise phosphorsäurehaltiger Thonerde, welche auf dem Filter gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Nunmehr wurde dieser Niederschlag vom Filter möglichst vollständig getrennt und mit $1\frac{1}{2}$ Theilen fein geschlämmtem Quarzstaub und 6 Theilen verwittertem basisch kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die erhaltene Salzmasse löste sich in Wasser grösstentheils auf und lieferte mit kohlensaurem Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von Kieselerde, der mittelst des Filters abgeschieden wurde. Das Filtrat wurde nun bis zur Vertreibung alles kohlensauren Ammoniaks erwärmt, das kohlensaure Natron, das darin enthalten war, mit Salpe-

tersäure schwach übersättigt, die überschüssig zugesetzte Säure mit Ammoniak neutralisirt und das überschüssige Ammoniak durch Erwärmung vollständig verjagt. Von einigen während dieser Sättigungen niedergefallenen Flocken Kieselerde wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und mit etwas Chlorbaryumauflösung versetzt. Es entstand kein Niederschlag; folglich war auch keine Phosphorsäure in der Asche enthalten.

Die Bestandtheile der Asche ergaben sich nun folgendermaassen:

Aus 1. 2. 3. 8. geringe Spuren von Schwefelsäure und Chlor.
Aus 1. 5. Talkerde.
Aus 5. Kieselerde.
Aus 5. Thonerde.
Aus 5. Kalkerde.
Aus 7. Eisenoxyd.
Aus 6. Spuren von Manganoxyd.
Aus 5. Sand.

Aus 1. folgt, dass die Asche keine bemerkliche Menge Kali enthält, was leicht zu erklären ist, wenn man an die frühere Behandlung des Stoffes denkt, woraus diese Asche gezogen ist.

Aus 4. folgt, dass keine Kohlensäure vorhanden war; worüber später ein Mehreres.

Aus 8. folgt, dass keine Phosphorsäure vorhanden war.

Auf andere Stoffe, die entweder gar nicht oder nur in äusserst kleinen Quantitäten vorhanden sein konnten, wurde keine Rücksicht genommen, da letztere in so geringen Quantitäten Asche ohnedem nicht hätten aufgefunden werden können.

Uebrigens machen begreiflicher Weise die Aschenbestandtheile des Filtrirpapiers bei dieser — aber auch nur bei dieser — qualitativen Analyse keine Correction erforderlich, weil sie es eben sind, die man aufsuchen will. Bei fast allen qualitativen Analysen wird es übrigens hinreichend und selbst bequemer sein, die zu gebrauchenden Filtra zuvor mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, da die zurückbleibende Kieselerde nur in seltenen Fällen zu Irrungen Veranlassung geben wird.

B. Quantitative Analyse der Asche, uncorrigirt.

1) Die zu untersuchende Aschenmenge wurde in einen genau gewogenen Platintiegel gefüllt und gewogen. Sie betrug 0,5717 Grm. Nach starkem Glühen und vollständigem Erkalten wog sie 0,5505 Grm., und dieses Gewicht blieb nach dem Erkalten eine Stunde vollkommen constant.

2) Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wurden die Kieselerde und der Sand von den übrigen Bestandtheilen getrennt, welche sich sämmtlich auflösten. Die Kieselerde wurde durch Schlämmen vom Sande getrennt, welcher nach dem Glühen wog 0,0124 Grm. oder 0,0225 der Asche.

3) Die Kieselerde wurde nun durch Filtration von der Auflösung der übrigen Aschenbestandtheile geschieden. Das hiezu verwendete Filter I. wog 0,830 Grm. = 0,0054 Grm. Asche. Nach dem Glühen wog die Kieselerde sammt Filterasche 0,1630 Grm. und nach Abzug obiger Asche 0,1576 Gr. oder 0,2863 der Asche. Die geglühte Kieselerde war blendend weiss, also frei von Eisenoxyd.

4) Das saure Filtrat von 3. war bräunlich, weil das dazu verwendete Filter beim Trocknen auf einer Eisenplatte etwas zu stark erhitzt worden war. Es wurde daher in einer Platinschale mit etwas Schwefelsäure versetzt und so lange abgedampft, bis sämmtliche organische Materie unter Bildung von Kohlensäure und schwefliger Säure zerstört war, wobei natürlich alle Chlorwasserstoffsäure entwich. Aus der farblosen Flüssigkeit hatten sich nach dem Erkalten Gips und Krystalle von schwefelsaurer Bittererde abgeschieden.

Sie wurde nun mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei sie augenblicklich durch Bildung von Eisenchlorid gelb wurde. Durch Ammoniak in geringem Ueberschuss wurden nun Thonerde und Eisenoxyd gefällt, auf dem Filter II. anhaltend gewaschen und endlich das Durchgehende mit Chlorbaryum untersucht, um von der vollständigen Entfernung des Gipses die Ueberzeugung zu erlangen.

Das Filter II. wog 0,773 Grm. = 0,0051 Grm. Asche.

5) Der aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Niederschlag von 4. wurde nun auf dem Filter II. mit siedender Aetznatronauflösung wiederholt übergossen, um die Thonerde

aufzulösen, mit Wasser ausgesüsst, abermals mit siedender Aetznatronlauge übergossen und das Durchgehende auf Thonerde untersucht, um Gewissheit von deren vollständiger Entfernung zu erlangen, und der Rückstand abermals mit Wasser gut ausgesüsst.

6) Das nunmehr sämmtliche Thonerde enthaltende Filtrat von 5. wurde mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und zur Abscheidung der Thonerde mit Ammoniak versetzt, rasch aufgekocht, der Niederschlag schnell abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Das hierzu verwendete Filter III. wog 0,833 Grm. = 0,0054 Asche. Nach Einäscherung des Filters wog die Thonerde 0,0727 Grm. und nach Abzug der Filterasche 0,0673 Grm. oder 0,1222 der Asche.

7) Der Rückstand auf dem Filter II. war Eisenoxyd mit Spuren von Talkerde. Derselbe wurde zu fernerer Reinigung auf dem Filter mit siedender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nachdem alles durchgegangen war, das Filter gehörig ausgesüsst. Das Durchgegangene enthielt nun viel Eisenoxyd, sehr wenig Talkerde *) und einen grossen Ueberschuss Chlorwasserstoffsäure. Der in dieser Flüssigkeit durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag konnte daher als reines Eisenoxyd betrachtet werden, welches abfiltrirt, ausgesüsst und nach Einäscherung des Filters gewogen wurde. Das hierzu verwendete Filter IV. wog 0,7764 Grm. = 0,0051 Asche. Das geglühte Eisenoxyd wog 0,0481 Grm. und nach Abzug obiger Filterasche 0,0430 Grm. oder 0,0781 der Asche.

8) Das Filtrat von No. 4. und jenes von No. 7. wurden vereinigt, abgedampft, mit etwas Kleesäure und darauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt, aufgekocht und nach 24 Stunden der kleesaure Kalk auf dem Filter V. gesammelt und ausgewaschen.

Das Filter V. wog 0,776 Grm. = 0,0051 Grm. Asche.

Der aus dem kleesauren Kalk durch anhaltendes schwaches Glühen und die gehörige Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak dargestellte kohlensaure Kalk wog 0,3396 Gr. und nach Abzug der Filterasche 0,3345 Grm. Diess entspricht an Kalkerde 0,1883 Grm. oder 0,3421 der Asche.

*) welche das Eisenoxyd bei seiner ersten Fällung mit niedergerissen hatte.

9) Das Filtrat von No. 8. enthielt nun sämmtliche Talkerde. Die Fällung derselben hätte wegen der vielen ammoniakalischen Salze, welche sich im Verlaufe der Analyse gebildet hatten und aus wenig schwefelsaurem Ammoniak und sehr viel Chlorammonium bestanden, und welche eine bedeutende Menge Wasser zur Auflösung erforderten, vermuthlich nicht hinreichende Schärfe gewährt. Die Flüssigkeit wurde daher in einer Platinschale sehr behutsam abgedampft und höchst vorsichtig bis zur Vertreibung der Ammoniaksalze erhitzt. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure übergossen, abgedampft, 1 Stunde schwach geglüht und die Talkerde im schwefelsauren Zustande gewogen. — Sie betrug 0,2445 Grm., und diess entspricht an Talkerde 0,0832 Grm. oder 0,1511 der Asche.

Stellen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich die Zusammensetzung der Asche folgendermaassen:

Sand	0,0225
Kieselerde	0,2863
Thonerde	0,1222
Eisenoxyd	0,0781
Kalkerde	0,3421
Talkerde	0,1511
	1,0023.

Die Summe der einzelnen Bestandtheile stimmt genau genug mit dem unmittelbar gefundenen Gewichte der Asche, um die Analyse als richtig betrachten zu können. Dennoch ist sie es nicht ganz und muss noch auf eine Art corrigirt werden, welche aus Nachfolgendem deutlich werden wird.

C. Quantitative Analyse der Asche, corrigirt.

Sand. Dessen Gewichtsbestimmung unterliegt (so wie auch natürlich jene des analysirten Aschenquantums) keiner Correction. Es bleibt also dessen Menge 0,0124 Grm. oder 0,0225 der Asche.

Kieselerde. Das Filter I. hinterlässt, da es mit einer Säure in Berührung kam, nicht die oben angegebene Menge Asche, sondern nur deren Sand und Kieselerde, also mit Zugrundelegung der uncorrigirten Analyse 0,0054 (0,0225 + 0,2863) = 0,0017 Grm.

Die oben gefundene Menge Kieselerde betrug sammt Filterasche 0,1630 Grm. und nach Abzug obiger 0,0017 Grm. 0,1613 Grm. oder 0,2930 der Asche.

Thonerde. Die gefundene Menge betrug 0,0673 Gr. Da das beim Glühen der Thonerde verwendete Filter III. weder mit Säuren noch mit fixen Alkalien in Berührung gekommen war, so bedarf der bei obiger Thonerdemenge bereits geschehene Abzug für Filterasche keiner Correction.

Das Filter II. hingegen verlor bei der Behandlung mit Aetzlauge seinen Kieselerdegehalt, der hier höchst wahrscheinlich mit einem Theile der Thonerde verbunden als kieselsaure Thonerde niederfiel. Es ist deshalb der Kieselerdegehalt des Filters II. in Abzug zu bringen. Die Rechnung wird hiefür eine Menge geben von 0,0015 Gr.

Ferner ist hier in Abzug zu bringen der Thonerdegehalt des Filters I., welchen die saure Auflösung beim Filtriren mitgenommen hatte 0,0007 Gr.

Thonerde . . 0,0651 Gr. oder 0,1183 d. Asche.

Eisenoxyd. Dessen Menge betrug nach dem nicht weiter zu corrigirenden Abzug der Filterasche . . . . . 0,0430 Gr.

Hiervon kommen in Abzug:

Das Eisenoxyd des Filters I. . . . . 0,0004 Gr.
Das Eisenoxyd des Filters II. . . . . 0,0004 Gr.
Die Thonerde des Filters II. . . . . 0,0006 Gr.
Die Kalkerde des Filters II. . . . . 0,0017 Gr.

Eisenoxyd . . 0,0399 Gr. oder 0,0725 d. Asche.

Die Kalkerde des Filters II. wird darum in Rechnung gebracht, weil das zur Fällung des Eisenoxydes verwendete Ammoniak nicht kohlensäurefrei war und bei der Filtration die Luft freien Zutritt hatte. Er wird als Aetzkalk in Rechnung gebracht, weil die Spirituslampe, deren ich mich zu Glühungen bediene, aus dem kohlensauren Kalk die Säure — wenigstens bis auf Bruchtheile Eines Procentes — vollständig austreibt.

Hingegen war jenes Ammoniak kohlensäurefrei, welches zur Fällung der Thonerde verwendet wurde.

Kalkerde. Die oben gefundene Menge kohlensauren Kalkes bedarf in Hinsicht des Abzuges für Filterasche keine Correction, da das Filter V. auch hier weder mit einem fixen kaustischen Alkali, noch mit einer Säure in Berührung kam.

Wir haben also hier kohlensaure Kalkerde . . . . . 0,3345 Gr.

Hievon kommt in Abzug die Kalkerde des Filters I. im kohlensauren Zustande, nämlich

$\frac{0{,}0054 \times 0{,}3421}{0{,}56292}$ . . . . . 0,0030 Gr.

(0,56292 = dem Kalkgehalt von 1 Theil kohlensauren Kalk)

Kohlensaurer Kalk . 0,3315 Gr. u. hieraus
Kalkerde . . . . 0,1866 Gr. oder
0,3390 der Asche.

Das Filter II. kann die gefundene Kalkmenge nicht afficiren, da sein Kieselerdegehalt in die Thonerde kam und daselbst in Abzug gebracht wurde; sein Kalk- und Eisengehalt beim Eisenoxyd in Abzug kamen und sein Talkerdegehalt aufgelöst blieb.

Talkerde. Diese war als schwefelsaure Talkerde bestimmt worden, woraus sich ihre Menge ergab mit . . . . . 0,0832 Gr.

Hievon kommt indessen in Abzug:

Die Talkerde des Filters I. . . . . 0,0008 Gr.
Die Talkerde des Filters II. . . . . 0,0008 Gr.

Talkerde . . 0,0816 Gr. oder
0,1482 der Asche.

Es ist nunmehr noch in Bezug auf die Bestimmung des Kalkgehaltes der Asche Einiges zu bemerken.

Der geringe Gewichtsverlust beim Glühen der mehrere Wochen alten Asche bei einer Temperatur, in welcher Kreide fast alle Kohlensäure verliert, beweist, dass der Kalk in der Asche nicht als kohlensaurer Kalk enthalten sei. Die Langsamkeit ferner, womit das Gewicht der geglühten Asche sich verändert und vermöge deren selbst nach einer Stunde noch keine unzweideutige Gewichtszunahme wahrzunehmen ist, be-

weist, dass der Kalk durch irgend etwas verhindert werde, Kohlensäure und Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen.

Diese Erscheinung dürfte sich durch die Annahme erklären lassen, dass die Kalkerde in der Asche an die Kieselerde gebunden ist, und zwar als halbkieselsaurer Kalk, wozu die erforderliche Menge der beiden Bestandtheile nahe vorhanden ist.

Stellen wir nun die Resultate der uncorrigirten und der corrigirten Analyse zusammen, so ergiebt sich die Zusammensetzung der Filtrirpapierasche folgendermaassen:

	Uncorrigirt:	Corrigirt:	Differenz In Procenten der Menge jed. einzelnen Stoffes:
Sand	0,0225	0,0225	
Kieselerde	0,2863	0,2930	—2,3
Thonerde	0,1222	0,1183	+3,3
Eisenoxyd	0,0781	0,0725	+7,7
Kalkerde	0,3421	0,3390	+0,9
Talkerde	0,1511	0,1482	+2,0
Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Manganoxyd und Verlust		0,0065	
	1,0023	1,0000.	

Die corrigirte Analyse weicht von der Einheit mehr ab als die uncorrigirte, und dennoch ist sie richtiger, auch abgesehen davon, dass bei Analysen in den meisten Fällen ein Verlust mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, als ein Ueberschuss.

Zwar ist in diesem Beispiele der Einfluss der Correction von nicht sehr grossem Belange, und die Analyse uncorrigirt fast eben so tauglich als corrigirt, da die grösste Correction 0,7 % der analysirten Aschenmenge nicht übersteigt, Allein es ist auch leicht einzusehen, dass bei Analysen, wo man wenig — oft nicht einmal einen Decigramm — der zu untersuchenden Substanz hat, und wo zahlreiche Filtrationen vorkommen, die Unrichtigkeiten, welche durch die Aschenbestandtheile des verwendeten Filtrirpapiers hervorgebracht werden, mehrere Procente der zu analysirenden Menge betragen können. Drückt man aber, wie oben geschah, die Correctionen in Procenten des betreffenden Bestandtheiles aus, so werden sie noch beträchtlicher, und zwar um so mehr, je geringer die Menge

eben jenes Bestandtheiles ist. Im obigen Beispiele erreicht die Correction beim Eisenoxyd fast 8 Proc. desselben, obgleich dessen Menge noch nicht so gar unbeträchtlich ist. Es ist daher einleuchtend, dass durch Vernachlässigung dieser Correction in manchen Fällen Analysen ganz fruchtlos gemacht und ganz irrige Resultate daraus abstrahirt werden können, und zwar insbesondere dann, wenn eine solche Analyse in der Absicht unternommen wird, die atomistische Zusammensetzung eines Körpers zu erörtern, welcher die Atome der einzelnen Bestandtheile in grösserer Anzahl enthält.

Man kann zwar allerdings die Filtra, die man zu einer Analyse verwendet, zuvor mit einer verdünnten Säure auswaschen, und dieses Verfahren wird sowohl bei quantitativen (wenn man die Aschenmenge eines solchergestalt behandelten Papiers zuvor bestimmt), als auch besonders bei qualitativen Analysen die Mehrzahl der Fehler verhüten. Allein abgesehen davon, dass es sehr unbequem ist, jedes Filter eigends säuren und aussüssen zu müssen, bevor man es verwendet, können dennoch jene Fehler mit unterlaufen, welche aus der Hinwegnahme der von der Säure übrig gelassenen Kieselerde durch ätzende Alkalien entspringen müssen, und man wird genauer und ich glaube auch bequemer fahren, wenn man nach obigem Beispiele die gefundenen Mengen der Stoffe auf die gehörige Art corrigirt und die Behandlung der Filtra mit Säure nur auf qualitative Analysen beschränkt. — Endlich könnte man die zu analytischen Arbeiten bestimmten Filtra vor der Verwendung mit Aetzlauge, dann mit Säure und endlich mit sehr viel Wasser behandeln, und die Aschenmenge des so behandelten Papiers bestimmen. Diese Methode liesse allerdings nichts zu wünschen übrig, wenn sie nicht sehr weitläufig und das nachherige Befreien des Papiers von dem in seinem Innern gebildeten Salze fast unmöglich vollständig zu bewerkstelligen wäre.

Es wurde oben die noch zu erweisende Behauptung aufgestellt, dass Aetzlaugen die Kieselerde, Säuren aber alle anderen Erden dem Papiere entziehen; diess wurde theils aus den gefundenen Mengenverhältnissen der Aschenbestandtheile und die Verringerung der Asche durch Behandlung mit Säuren und

Alkalien, theils aus der qualitativen Analyse der Asche*) gefolgert, welche das mit Aetznatronlauge behandelte Papier zurücklässt.

Es beträgt nämlich die Asche, welche nach Behandlung des Papiers mit Aetzlauge zurückbleibt, und worin sich, wie bereits gesagt, keine Kieselerde findet, 0,730 der ursprünglichen Menge. Zieht man von 1,0000 Asche ihren Kieselerdegehalt = 0,2930 ab, so bleiben 0,707 übrig statt 0,730.

Es beträgt ferner die Asche des gesäuerten Papiers 0,262 des Normalquantums. Zieht man von 1,0000 Asche deren Gehalt an Thonerde, Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd, zusammen 0,678 ab, so bleibt 0,322 statt 0,262, was freilich etwas stark abweicht, aber dennoch in Betracht der gar kleinen Mengen, womit operirt wurde, tolerirt werden kann.

Die Einwirkung der Salpetersäure, der Schwefelsäure, der Essigsäure, des Aetzkali's und des Ammoniaks habe ich nicht besonders untersucht, weil von den beiden ersten Substanzen mit Sicherheit, und von der dritten, seltener in Anwendung kommenden, mit Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden kann, dass sie wie Chlorwasserstoffsäure wirken; endlich weil das Aetzkali wie das Aetznatron, das Ammoniak aber gar nicht wirkt.

Ebenso konnten specielle Fälle, welche sich ins Unendliche modificiren können, nicht berücksichtigt werden. Es wird aber jeder Analytiker die Art leicht auffinden, nach welcher die Correctionen angebracht werden müssen. So werden z. B. Flüssigkeiten, welche freie Phosphorsäure, Kleesäure oder andere Agentien enthalten, welche die Aschenbestandtheile des Filtrirpapiers theils auflösen, theils unlösliche Verbindungen mit derselben eingehen, die Aschenmenge auf eigenthümliche Art afficiren, welche aber jederzeit leicht zu bestimmen sein wird, wenn einmal die Zusammensetzung der Asche des Papiers im unveränderten Zustande ermittelt ist.

Zum Schlusse der Analyse nun noch einige Bemerkungen über einen besondern Bestandtheil des Filtrirpapiers und dessen Bestimmung — das Wasser.

Filtra zu analytischem Gebrauche müssen, wie natürlich,

*) Dieser wurde weiter oben bereits Erwähnung gethan.

immer bei gleichem Feuchtigkeitszustande gewogen werden, d. h. vollkommen getrocknet, da Gleichheit des Wassergehaltes auf keine andere Art erzweckt werden kann. Bei Filtern, welche eingeäschert werden sollen, ist diese Rücksicht fast überflüssig, weil die Aschenmenge so gering ist, dass ein Fehler von einigen Procenten im Gewichte des Filters das Gewicht der Asche desselben nicht merklich afficirt. Da jedoch auch Niederschläge vorkommen, welche nicht geglüht werden dürfen, so ist es zur Gewichtsbestimmung derselben erforderlich, höchst genau gewogene Filter anzuwenden. Nun ist aber das Wiegen derselben eine missliche und erzlangweilige Sache. Bringt man das Filter recht heiss auf die Waage, so ist es, vermöge der unter demselben, und, wenn es zusammengelegt ist, in dessen Falten enthaltenen heissen Luft, viel zu leicht. Es nimmt nun beim Erkalten an Gewicht immerfort zu, bis es wieder das Gewicht erlangt, welches ihm vermöge des vorherrschenden Feuchtigkeitszustandes der Luft zukommt, ohne dass ein Stillstandspunct sich zeigte, den man zur Wägung benutzen könnte. An die Gewichtszunahme urch das Erkalten schliesst sich nämlich ohne Unterbrechung die Gewichtszunahme durch Anziehung der Feuchtigkeit, so zwar, dass wahrscheinlich die zweite Gewichtszunahme schon eher beginnt, als die erste aufgehört hat. Auf diese Art kann man — wenn man anders gewissenhaft arbeitet — mit der Wägung eines Stückchen Papieres ganze Viertelstunden verbringen, bis man ein Resultat erhält, womit man sich nur halbwegs zufrieden geben darf.

Um nun diesen Schwierigkeiten auszuweichen, schlage ich seit ganz Kurzem folgenden Weg ein, der bei den Filtern und Papierproben zu obiger Analyse erst theilweise zur Ausführung kam.

Ich wählte mir ein Filter aus, welches 10 Mal, jedesmal nach einiger Zwischenzeit, scharf getrocknet und mit aller Sorgfalt gewogen wurde. Das Mittel aus allen Gewichtsbestimmungen betrug 0,5340 Grm. Dieses Probefilter wird nun ein für allemal aufbewahrt, und zwar vielfach in Papier gehüllt, um es vollkommen vor Staub zu schützen.

So oft ich nun das Gewicht eines oder einiger Filter zu analytischem Gebrauche im trockenen Zustande zu bestimmen habe, setze ich die zu wägenden Filtra Stück für Stück so

wie auch das Probefilter eine Zeit lang der Luft aus. Nun werden sowohl die neuen Filter als das Probefilter gewogen, was sehr leicht und schnell von statten geht. Ist nun p das gefundene Gewicht des im trockenen Zustande P wiegenden Probefilters, π, π', π'', die gefundenen Gewichte der neuen Filtra, so werden $\frac{P\pi}{p}$, $\frac{P\pi'}{p}$, $\frac{P\pi''}{p}$ die Gewichte dieser Filter im trockenen Zustande sein. Solchergestalt kann man in einer Viertelstunde leicht das Gewicht von 10 bis 20 Filtern im trockenen Zustande auf das schärfste erfahren, ohne dieselben erst zu trocknen und sich den beschwerlichen Wägungen zu unterziehen, welche sonst leicht die zwanzigfache Zeit erfordert hätten.

Sollte man eine sehr grosse Zahl Filtra wägen wollen, und p vom Anfange der Wägungen bis zu deren Ende eine Veränderung erleiden, so kann man — da eine solche Veränderung wohl nur sehr gering sein wird, und wenn man nicht länger als etwa eine Stunde mit den Wägungen zubringt — die Veränderungen von p als der Zeit proportional betrachten, und, wenn man die Zeit der ersten und letzten Wägung des Probefilters, und die Zeit der Wägung jedes einzelnen Filters angemerkt hat, das Trockengewicht jedes Filters mit dem, erst gehörig corrigirten, Werthe von p bestimmen.

Ich war erst vier Mal im Falle von dieser Methode Gebrauch zu machen, wobei auf den jedesmaligen hygroskopischen Zustand der Atmosphäre keine Rücksicht genommen wurde. Die gefundenen Werthe von $\frac{P}{p} = \frac{0{,}534}{p}$ Grm. waren

0,9480
0,9458
0,9483
0,9485

Mittel 0,9476.

Man sieht dass der Feuchtigkeitsgehalt des Papieres immer so nahe $= 5\frac{1}{4}$ Procent des ungetrockneten Papieres bleibt, dass man ihn ohne grossen Fehler als constant annehmen kann. Doch ist zu bemerken, dass diese Wägungen in einem hellen, luftigen, von Natur trockenen Zimmer eines ersten Stockes vorgenommen wurden, und dass der Feuchtigkeitszustand des Papieres in Laboratorien, die meistens zu ebener Erde, und desshalb feucht sind, und in denen viel und in grossen Mengen

gekocht wird, wahrscheinlich weit grösseren Veränderungen unterworfen sein wird.

Alle bisher angegebenen Zahlenwerthe beziehen sich natürlich nur auf das von mir gebrauchte mittelfeine Filtrirpapier, und müssen für jede Sorte desselben eigens bestimmt werden.

Es wird daher jeder Analytiker am besten thun, sich einen bedeutenden Vorrath Filtrirpapier — nämlich auf mehrere Jahre — auf einmal anzuschaffen, die Asche desselben, zu deren Erzeugung die beim Zuschneiden der Filter entstehenden Schnitzel genommen werden können, zu analysiren, und sich gleich anfangs ein Probefilter zuzurichten, das dann so lange zu den Gewichtsbestimmungen der Filtra dienen kann, als der Papiervorrath anhält, und als es nicht durch Staub sein Gewicht merklich verändert. Dieser letzte Fall kann auch ohne Trocknung des Filters erkannt werden, wenn das Mittel aus einer grossen Anzahl, z. B. den 50 letzten Wägungen ein merklich grösseres Gewicht als das Mittel aus den 50 ersten Wägungen giebt, und wird bei sorgfältiger Aufbewahrung des Probefilters und wenn dieses zuweilen mit einem Haarpinsel abgewischt wird, erst nach Jahren eintreten.

Wir schliessen nun mit einigen allgemeinen Bemerkungen über die Bestandtheile des Filtrirpapiers und deren Herkunft, die hoffentlich dem practischen Analytiker nicht unwillkommen sein werden. Um aber für das Aufzustellende auch den Grund angeben zu können, muss eine kurze Beschreibung der Fabrikation des Filtrirpapiers vorangehn.

Die Hadern (Strazzen, Lumpen), woraus das Papier verfertigt wird, werden theils von Sammlern im Kleinen, theils von Lieferanten im Grossen in die Fabrik abgeliefert, und daselbst in verschiedene Sorten getheilt, welche durch den Stoff, die Farbe, die Feinheit und die Abnutzung bestimmt werden. Bei dieser Operation — dem Sortiren — werden sie auch vorläufig von Sand, Staub und andern Unreinigkeiten möglichst befreit. Zu Filtrirpapier dürfen weder wollene noch seidene Hadern verwendet werden, weil diese fast immer stark gefärbt sind, und von Aetzalkalien angegriffen werden; noch gefärbte leinene oder hanfene, weil diese durch verschiedene Operationen erst gebleicht werden müssen, und dann eine Verunreinigung des Papieres mit den Bleichmitteln fast unvermeidlich ist;

noch baumwollene, weil sie ein sehr mürbes Papier geben. Ob übrigens ein Filtrirpapier, wenigstens theilweise, Baumwolle, Seide oder Wolle enthalte, darüber belehrt augenblicklich ein gutes Mikroskop, wenn man damit den Riss des Papieres betrachtet. Die geeignetesten Hadern zur Erzeugung des Filtrirpapiers sind daher die hanfenen und leinenen, und unter diesen wird man den leinenen den Vorzug um so eher geben, je feiner, weisser, und abgenutzter sie sind. Denn dann sind sie schon oft als Zwirn, Leinwand oder Wäsche gelaugt, gebleicht, gesäuert und hundertemal gewaschen worden, und sind bei allen diesen Operationen des grössten Theils ihrer Aschenbestandtheile beraubt worden. Eine Verunreinigung mit Bleichpräparaten ist hier nicht zu fürchten, da hier das Waschen im Halbzeugholländer noch folgt, wovon später die Rede sein wird. Das oben untersuchte Filtrirpapier ist aus mittelfeinen leinenen Hadern verfertigt, welche Kanzleipapier, und bei gehöriger Veredlung durch Bleichen, mittelfeines Postpapier geben können.

Die sortirten Hadern, die in gut geleiteten Fabriken unter sich immer sehr gleichartig sein werden, müssen nun entweder von Hand, mittelst einer Art den Fleischhauermessern ähnlicher zweischneidiger Hacken, oder mit Hülfe einer eigenen Maschine, des Hadernschneiders, in Stücke von 10 bis 20 Quadratzoll zerschnitten werden.

Nach dieser Operation werden sie im Holländer zu Halbzeug verwandelt, und zugleich vom Sand und den anderweitigen Unreinigkeiten grösstentheils befreit. Da es hier nicht der Ort ist, über diesen Gegenstand eine vollständige Erklärung zu geben, wozu Zeichnungen erforderlich wären, so wollen wir von der Sache wenigstens einen beiläufigen Begriff mit Worten zu geben versuchen.

Der Holländer besteht aus einem sehr massiven, hölzernen oder gusseisernen Trog, von etwa 12′ Länge, 5′ Breite und $1\frac{1}{2}$ Tiefe (im Innern gemessen), welcher der Länge nach durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt ist. Diese Scheidewand ist jedoch viel kürzer als der Holländer, so dass jedes ihrer Enden etwa $2\frac{1}{2}$′ von der innern Wand des Holländers entfernt ist, und man demnach eine im Holländer befindliche Flüssigkeit so in Bewegung setzen kann, dass sie rings um diese Scheidewand circulirt.

Im Holländer ist nun eine 20 Zentner schwere, mit etwa 48 starken eisernen Schienen an der Peripherie, parallel mit der Axe, versehene Walze, von 2′ Durchmesser so angebracht, dass sie mit 0,4 ihres Durchmessers in den Trog taucht, und durch ihr Drehen um die 3 bis vier Zoll dicke schmiedeeiserne Axe den flüssigen Inhalt des Holländers, hauptsächlich mittelst der Schienen, nach einer Richtung forttreibt, während derselbe auf der andern Seite der Walze immer wieder zufliesst, um von dieser abermals weiter befördert zu werden, und solchergestalt in die oben erwähnte circulirende Bewegung zu gerathen.

Senkrecht unter der Walze, im Boden des Holländers befestigt, liegt das Grundwerk, welches nahe parallel mit den Schienen der Walze liegt, und nur in der horizontalen Ebene einen sehr spitzen Winkel mit ihnen bildet, damit nicht jede Schiene der Walze bei ihrer Bewegung die Schienen des Grundwerks in ihrer ganzen Länge zugleich berühre.

Das Grundwerk besteht aus 5 bis 18 solcher mit der flachen Seite aneinandergeschraubter Schienen, wie jene sind, womit die Walze besetzt ist. Während nun diese nahe parallel mit der Walze am Boden des Holländers befestigt sind, gehen die Schienen der sich drehenden Walze an den Schienen des Grundwerkes vorbei, und zermalmen alles, was sich dazwischen befindet. Die Walze läuft in beweglichen Pfannen. Mittelst einer Schraube, welche das eine Ende des hölzernen oder eisernen Hebels bewegt, in deren Mitte die Pfannen liegen, können diese gehoben und gesenkt werden, bis die Schienen der Walze und jene des Grundwerks 2 Zoll von einander abstehen oder sich berühren. Im ersten Falle sagt man: der Holländer geht mit aufgehobener Walze, im zweiten: der Holländer ist zusammengelassen.

An einer beliebigen Stelle des Holländers — meistens circa 2 Schuh vor der Walze — ist eine 3″ tiefe und 4 bis 5″ breite Vertiefung in den Boden desselben ausgestemmt, welche wie ein kleines Rinnsal quer über den Boden von einer Seitenwand des Holländers bis an die Zwischenwand reicht. An dieser Stelle ist die Seitenwand des Holländers mit einer verschliessbaren Oeffnung versehen, um bei derselben den Inhalt der Rinne herausnehmen zu können. Diese Rinne ist mit einem engen Drathgitter bedeckt, dessen Dräthe aber nur nach

Einer Richtung liegen, und zwar nach jener, in welcher sich die Masse im Holländer bewegt, d. h. quer über die Breite der Rinne. Man nennt diese Rinne oder Vertiefung den Sandfang.

Da die Geschwindigkeit der Walze so gross ist, dass die Schienen, womit sie besetzt ist, nur ein Dunst zu sein scheinen — sie macht circa 240 Umläufe in der Minute — so würde der flüssige Inhalt des Holländers augenblicklich herausgeworfen sein, wenn dagegen keine Maassregeln getroffen wären. Die Walze ist daher mit einem hölzernen Gehäuse, dem Hut bedeckt. Alles, was jene demnach wegschleudert, wird durch diesen zurückgehalten und fällt in den Holländer zurück.

An jener Seite des Hutes, an welche vermöge der Tangentialkraft die Walze das meiste hinschleudert, ist die fast senkrechte, nach oben wenig von der Walze weggeneigte Wand des Hutes beweglich, und kann gleich einem Schieber weggezogen werden. Unmittelbar hinter dieser beweglichen Wand, dem Waschbrette, befindet sich eine zweite, welche aber nicht aus Brettern, sondern aus einem nicht allzufeinen Siebe besteht. Dieses Sieb nennt man die Waschscheibe.

Die zerkleinerten Hadern — etwa 80 Pfund*) — werden nun in den zuvor mit Wasser gefüllten Holländer gebracht, und derselbe bei aufgehobener Walze in Gang versetzt. Das Waschbrett wird empor gezogen und ein beständiger Wasserzufluss zum Holländer unterhalten. Die Walze wirbelt nun im Hut die Mischung heftig unter einander, und schleudert eine grosse Menge davon mit Gewalt gegen die Waschscheibe, welche die Hadern zurückhält, aber das mit feinem Sand und Schmutz aller Art beladene Wasser durchlässt, wo es in einer Rinne aufgefangen und weggeleitet wird, während auf der andern Seite beständig eine gleiche Menge klares Wasser wieder zufliesst. Der grobe Sand, wovon in sehr ordinairen Hadern und besonders in den alten Zugseilen von Kanalschiffen oft eine sehr beträchtliche Menge vorhanden ist, sinkt zu Boden und rollt mit der circulirenden Masse so lange weiter, bis er über

*) Hier, so wie überall, wo von Pfunden und Zentnern die Rede ist, wird Wienergewicht, und wo von Schuh und Zoll, Wienermaass verstanden.

1 Wienerpfund = 560 Grammen
1 Wienerschuh = 0,316 Meter.

den Sandfang kommt, und durch das Gitter in die bei der Leerung des Holländers zeitweise zu räumende Vertiefung fällt.

Das Gewebe der Hadern löst sich auf, so wie auch die Drehung der Fäden. In eben dem Maasse lässt man die Walze stärker angreifen, und fährt 1¾ bis 2 Stunden damit fort.

Nach diesem Zeitraume sind die Hadern zu einer homogenen Masse zermalmt, das ablaufende Waschwasser, das anfangs dicktrübe war, ist allmählig krystallhell geworden, und der Sand hat sich aus der Masse, Halbzeug genannt, fast vollständig abgesondert. Der Gewichtverlust der Hadern beim Waschen ist sehr ungleich. Am stärksten ist er bei den ordinairen und schmutzigen Hadern. Bei jenen Hadern, welche zu dem oben analysirten Filtrirpapier genommen wurden, beträgt er beiläufig 25 p. C., so dass man von 80 Pf. Hadern 60 Pf. trocknen Halbzeug erhält.

Man könnte nun den Halbzeug sogleich feiner vermahlen. Diess ist jedoch nicht vortheilhaft; denn in dem Maasse, als der Zeug feiner wird, wird seine Consistenz dünnflüssiger, und der Holländer ist nun fähig 80 Pfd. hievon zu fassen, während nur 60 Pfd. darin enthalten sind.

Der Halbzeug wird also durch eine mit einer kleinen Schleusse verschliessbaren Oeffnung in einen Kasten abgelassen, aus welchem das Wasser abtropfen kann. Er wird nun, nachdem er hinreichend abgesessen ist, auf grosse Stöcke geschlagen und solchergestalt zu Vorräthen angehäuft, bis er weitere Verwendung erhält.

Der zu feinen Papiersorten bestimmte Halbzeug wird nun gebleicht. Diess darf mit Halbzeug, woraus Filtrirpapier verfertigt werden soll, durchaus nicht geschehen, weil man den Zeug nachher gar nicht, oder doch keiner ergiebigen Waschung mehr unterwerfen kann.

Um nun das Papier zu verfertigen, werden etwa 80 Pfd. Halbzeug in einen mit Wasser gefüllten Holländer eingetragen und dieser in Gang versetzt. Nach 3 bis 5 Minuten haben sich die Knollen Halbzeug zertheilt, welche die Walze aus den Lagern schleudern könnten, und man lässt den Holländer auf das schärfste zusammen. In vielen Fabriken wird auch jetzt der Zeug gewaschen. Allein da dieser schon viel feiner ist als anfangs, muss man, um keinen Verlust zu erleiden, eine

viel enger geflochtene Waschscheibe anwenden. Diese lässt nicht allein für sich weniger Wasser durch, sondern sie belegt auch sehr schnell sich mit dem jetzt breiartigen Zeug, der dem Wasser den Durchgang noch mehr erschwert, daher dieses höchstens federkieldick abläuft, so dass dieses Waschen bei der grossen im Holländer enthaltenen Wassermenge fast wirkungslos ist, und demnach füglich unterbleiben kann. Hiezu ist nur erforderlich, dass man das Waschbrett herablasse, welches dann zwischen die Walze und die Waschscheibe tritt, und nun, weil zu letzterer vom Zeug nichts mehr gelangen kann, dem Waschen ein Ende macht.

Nach 2 bis 2½ Stunden hat der Zeug für Filtrirpapier die hinreichende Feine erlangt. Für Postpapier wäre er zwar noch zu grob, allein da Filtrirpapier zäh sein soll, so muss man den Zeug, selbst auf Unkosten der Ansicht des Papieres, lang lassen.

Der Zeug, welchen man in diesem Zustande Ganzzeug nennt, wird jetzt aus dem Holländer in wasserdichte Kästen abgelassen, um weiter verarbeitet zu werden.

Diess geschieht in allen neuen Fabriken mittelst Maschinen, welche endloses Papier von beliebig zwischen 2 und 5 Schuh festzustellender Breite liefern, und das dann zu Bögen zerschnitten wird. Obgleich dieses Maschinenpapier vor dem bogenweise nach der alten Methode erzeugten grosse Vorzüge voraus hat, so ist dennoch das Büttenpapier zum Gebrauche des Filtrirens vorzuziehn. Bei der Maschine geht nämlich das Auspressen des Papieres zwischen metallenen Cylindern von statten, wodurch das Papier, weil nur eine kleine Fläche auf einmal, aber äusserst stark, gepresst wird, sehr dünn aber äusserst compact wird.

Bei den Büttenpapieren hingegen wird jeder einzelne Bogen für sich geformt, auf einem Tuchstücke, Filz genannt, von etwas grössern Dimensionen abgedrückt, mit einem zweiten Filz bedeckt, auf welchen wieder ein Papierbogen abgedrückt, gekautscht wird, u. s. f. bis 181 Bogen (⅓ Fabrikriess) beisammen sind. Dieser ganze Stoss, den man einen Pausch nennt, wird zwischen 2½ bis 3″ dicken Brettern scharf ausgepresst, und hierauf die einzelnen Bögen, welche nun schon bedeutende Consistenz erlangt haben, von den Filzen getrennt.

Bei dieser Pressung ist der Druck bei weitem nicht so heftig, weil die ganze Fläche der Bögen auf einmal gepresst wird, das Papier bleibt daher poröser und schwammiger, was bei fast allen Papiersorten ein grosser Fehler, beim Filtrirpapier aber ein Vorzug ist.

Kann man nun das Filtrirpapier, während es über rossharenen Stricken auf luftigen Böden zum Trocknen aufgehängt ist, gefrieren lassen, so ist es um so besser, denn dadurch wird dessen Gewebe noch lockerer. *)

Die fernere Behandlung des Papieres bis zu seiner Vollendung, wodurch hauptsächlich dessen Appret bezweckt wird, gehört nicht hieher, da sie keinen Einfluss auf dessen Bestandtheile hat. Es genügt daher zu sagen, dass das von den Filzen getrennte Papier getrocknet, gepresst und ausgebunden wird, um es zum Verkauf vollends zuzurichten. — Und nun, nach dieser langen aber nothwendigen Abschweifung, zu den Bestandtheilen des Filtrirpapieres zurück.

Die Aschenbestandtheile des Filtrirpapieres sind zweierlei Ursprungs; theils sind es jene, welche schon in dem verwendeten Faserstoffe vorhanden waren, theils solche, die erst bei der Erzeugung des Papieres hinzukamen.

Ersterer Theil wird in jeder guten Fabrik, wo die Hadernsorten streng beobachtet werden, für die gleiche Papiersorte immer derselbe sein. Zwar mögen sich wohl in den Bestandtheilen des Flachses grosse qualitative und quantitative Verschiedenheiten finden, welche durch den Boden, den Jahrgang, u. s. f. bedingt werden. Allein diese Verschiedenheiten werden im Papier ganz unmerklich werden und sich ausgleichen.

Denn angenommen, eine flachsbauende Strecke von einigen Quadratmeilen liefere einen besonders aschereichen Flachs, so kommt schon dieser, bevor er versponnen wird, als gehechelter Flachs, mit viel anderem zusammen. Bis aber sämmtlicher Zwirn, worinn dieser aschereiche Flachs enthalten ist, zu verkaufbarer Leinwand verarbeitet ist, ist dieser Zwirn mit dem

*) Bei Papiermaschinen der besten Art kann diess gar nicht geschehen. Denn diese sind mit einem Dampftrockenapparate versehen, auf welchen sich das Papier in dem Maasse begiebt, in welchem die Maschine dasselbe erzeugt, so dass hier das endlose Papier erst im trockenen Zustande zu Bögen zerschnitten wird.

10, vielleicht 100fachen anderen Zwirnes zusammengekommen. Die fertige Leinwand bildet nun einen Handelsartikel, der nach allen Weltgegenden verführt wird. Bis nun diese zu Wäsche verwendet, von deren Besitzer ab- und wer weiss wohin getragen worden ist, bis endlich die Fetzen aus allen Richtungen der Windrose ihrem Grabe, der Papierfabrik, zueilen, um in dieser einem neuen Sein entgegenzugehn, haben sich tausende von Flachssorten so vermengt, dass die Bestandtheile derselben von einem gegebenen Mittel gar nicht abweichen werden, und dass aussergewöhnliche Bestandtheile in Einer derselben gar nicht mehr aufzufinden sein werden. — Allein nicht genug; in der Papierfabrik angelangt, werden die von jeder Hadernparthie entfallenen Hadern einer gewissen Sorte zu den Ergebnissen vieler andern von allen Seiten herbeigeführten Parthieen zu Vorräthen von hunderten, ja selbst tausenden Zentnern angehäuft. Wenn man nun erwägt, wie diese Vorräthe abermals unter sich gemischt werden, bis sie nach der oben angegebenen Art den Hadernschneider, den Halbzeug- und Ganzzeugholländer passirt haben, so wird man einsehen, dass an eine aus der Ungleichartigkeit der Flachsbestandtheile entspringende Ungleichartigkeit der Papierbestandtheile gar nicht zu denken ist. Diess geht so weit, dass ich die Behauptung wörtlich aufzustellen wage, es werde kein Bogen Papier, fein oder grob, in einer nur einigermaassen bedeutende Hadernvorräthe besitzenden Papierfabrik erzeugt, worin nicht die vegetabilische oder thierische Faser aus allen fünf Welttheilen stamme. Von dieser wörtlichen Behauptung können höchstens jene sehr seltenen Fälle ausgenommen werden, wo eine Papiersorte aus lauter ost- oder westindischen Baumwollsäcken, oder derlei Stricken, wie man sie aus den Spinnfabriken bezieht, oder aus lauter Seidenabfällen verfertigt wird.

Von der Wahrheit dieser Behauptung — so auffallend sie auch anfangs scheinen mag — kann sich jeder überzeugen, der einige Tage in einer grössern Papierfabrik den Manipulationsgang beobachten will, und der da weiss, in welch' ungeheurer Ausdehnung der Handel mit roher und verarbeiteter Wolle, Seide, Baumwolle, Flachs, Hanf u. s. f. betrieben wird.

Allein wenn auch bei einer und derselben Sorte Papier jene Aschenbestandtheile sich vollkommen gleich bleiben, die

von der Faser selbst herrühren, so erstreckt sich diese Gleichheit nicht auch auf die von der Fabrikation herrührenden Bestandtheile.

Zuvörderst wird der Sandgehalt des Papieres oft = 0 sein, oft auch sehr bedeutend werden, je nachdem der Zeug mehr oder minder lang im Holländer blieb, und von Anfang an, im Zustande der Hadern, mehr oder minder sandhaltig war.

Dann ist auch begreiflich, dass bei der Vermahlung des Zeuges die Schienen, sowohl jene des Grundwerkes als auch jene der Walze, sich abnutzen müssen. Die abgeriebenen Eisentheilchen bleiben im Zeug und gehen in Eisenoxyd über. Da ferner diese Abnutzung beim Halbzeugmahlen viel weniger stattfindet als beim Ganzzeugmahlen, weil bei ersterem die Walze nur während der letzten Zeit, und auch da nicht sehr scharf, beim zweiten aber während der ganzen Dauer, und zwar stark, zusammengelassen wird, wo aber nicht gewaschen wird, so bleibt fast sämmtliche abgeriebene Eisenmenge im Papier. Um nun diese zu erheben, wurde ein aus 6 Schienen bestehendes Grundwerk gewogen. Sein Gewicht fand sich 83 Pfd. 16 Lth. Es wurde in einen Holländer eingesetzt, und vom 24. December 1836 bis 20. März 1837 benutzt, während welcher Zeit es 1191 Stunden in Arbeit war. Nach diesem Zeitraume waren die Schienen des Grundwerkes schon sehr stumpf. Es wurde daher, um es zu schärfen, herausgenommen, und durch ein neues ersetzt; vor dem Schärfen gut gereinigt und gewogen, betrug es 80 Pfd. 29 Lth. und hatte demnach 2 Pfd. 19 Lth. oder 2,594 Pfd. Eisen verloren, welche 3,741 Pfd. Eisenoxyd liefern. Es hatte aber nicht allein das Grundwerk, sondern auch die Schienen der Walze Eisen geliefert. Die Menge dieses Eisens zu ermitteln ist etwas misslich, da eine Walze zwei und mehrere Jahre dauert. Ich glaube indess, es lasse sich nichts gegen die Annahme einwenden, dass die Walzenschienen im Durchschnitt genau so viel Eisen verlieren, wie die Schienen des Grundwerkes, und dass also obige Menge Eisenoxyd sich verdoppelt, und folglich auf 7,482 Pfd. stellt.

Wenn wir nun von der durch die Erfahrung gegebenen Voraussetzung ausgehn, dass 80 Pfd. Hadern in zwei Stunden 60 Pfd. Halbzeug geben, so nehmen 80 Pfd. Halbzeug den

Holländer 2,667 Stunden in Anspruch. Diese 80 Pfd. Halbzeug erfordern zur Verwandlung in Ganzzeug fernere 2½ Stunden und geben ihr gleiches Gewicht Papier. Also nehmen 80 Pfd. Papier den Holländer 5,167 Stunden in Anspruch. Hieraus ergiebt sich, dass in obigen 1191 Stunden 18444 Pfd. Papier erzeugt werden konnten. Diese geben Asche 120,53 Pfd., und darinn nach der corrigirten Analyse 8,738 Pfd. Eisenoxyd. Hievon rühren aber 7,482 Pfd. von den Schienen, und nur 1,256 Pfd., oder $\frac{1}{7}$, vom Faserstoff.

Dieser von den Holländerschienen herrührende Gehalt an Eisenoxyd ist sehr variabel, da ein sehr grosser Unterschied in der Härte der Verstählung der eisernen Schienen stattfindet, und mithin auch deren Abnutzung sehr ungleich ist.

Feine Papiere werden ferner eine viel eisenhaltigere Asche liefern als grobe, weil sie viel länger, bis zu 5 Stunden, im Ganzzeugholländer bleiben, also das Doppelte des obigen Papieres, weswegen sie auch das doppelte Eisen von den Schienen empfangen werden. Da sie aber weniger Asche als grobe Papiere hinterlassen, etwa bis zu ¼ % herab, so findet sich eine doppelte Eisenmenge in einer kaum halb so grossen Papiermenge, und der Gehalt an Eisenoxyd in Procenten, wird das vierfache oder gegen 29 p. C. betragen.*)

Zuweilen, obgleich sehr selten, verwendet man aus nicht hierher gehörigen Gründen, sowohl für das Grundwerk als für die Walze, Schienen aus möglichst hartem gegossenem Messing, oder auch, man versieht die Walze mit eisernen, das Grundwerk aber mit messingenen Schienen, weil letzteres nach eingetretener Abnutzung am leichtesten zu wechseln ist. Hier geht das Abreiben von Metalltheilchen noch viel schneller von statten als bei eisernen Schienen, und in der Filtrirpapierasche kann man dann sehr beträchtliche Mengen Kupferoxyd und Zinkoxyd finden, im zweiten Falle wird sich nebenbei noch das sehr wenige Eisenoxyd finden, das die eisernen Walzenschienen liefern, wenn sie auf messingenem Grundwerk laufen.

*) Eigentlich vervierfacht sich nur der von den Schienen herrührende Theil des Eisenoxydes. Genau gerechnet würde sich also die Menge des Eisenoxydes in diesem Falle nur auf 26 p. C. belaufen, was übrigens von obigen 29 p. C. nicht viel abweicht, da eben jener Theil des Eisenoxydes, wie gezeigt wurde, bei weitem der überwiegende ist.

Eine zweite Quelle der Verunreinigung des Papieres ist das Wasser, welches bei seiner Erzeugung in Anwendung kommt. Ein grosser Bogen Papier, welcher gut getrocknet 41,25 Gr. wiegt, hat nach dem Auspressen an der Bütte 120,02 Gr., enthält also 78,77 Gr. Wasser. Obige 41,25 Gr. Papier liefern 0,2695 Gr. Asche, und hierin sind sämmtliche feuerfeste Bestandtheile jener 120,02 Gr. Brunnenwasser enthalten.

In der Papierfabrik, woraus das untersuchte Filtrirpapier stammt, hinterlassen 138,269 Gr. Wasser nach dem Abdunsten und Ausglühen in einer Platinschaale nur 0,0110 Gr. Auf 1 Thl. Wasser kommt also 0,0000796 Rückstand.

Obige 120,02 Gr. Wasser enthalten also 0,00955 Gr. feuerfeste Bestandtheile, und diese bilden einen Theil obiger 0,2695 Gr. Asche, und zwar 0,0354 hievon.

Diese Menge ist freilich sehr gering. Allein das Brunnenwasser dieser Fabrik ist so rein, dass es fast für destillirtes gelten kann, und dass selbst die empfindlichsten Reagentien, ohne vorherige Concentration desselben, kaum ein merkliches Opalisiren darin hervorbringen. Diess rührt davon her, weil die Brunnen so nahe am Kanal liegen, dass sie eigentlich nur filtrirtes Flusswasser enthalten, welches als hauptsächliche Verunreinigungen doppelt kohlensaure Kalkerde und Talkerde, aus dem Gebirge, aus welchem es entspringt, enthält. *)

Es wird aber Fabriken geben, besonders in Gebirgsgegenden, welche zu ihrer Manipulation hartes Wasser verwenden, wo also obige Verunreinigung viel stärker sein, und je nach den eigenen Bestandtheilen, der Papierasche eine mehr oder minder complicirte Zusammensetzung ertheilen kann.

*) Der Talkerdegehalt desselben ist, verglichen mit den übrigen Bestandtheilen so gross, dass ich mich des Kesselsteines, der sich in einem stark gebrauchten Wasserkessel absetzt, zur Bereitung der Talkerdepräparate bediene, weil ich aus den Gewölben der Wiener Materialisten immer nur klein krystallisirtes Glaubersalz statt des Bittersalzes erhielt. — Zu dem Ende wird der zu verarbeitende Kesselstein in einem bleiernen Kessel mit Wasser übergossen, dieses zum Sieden gebracht, und verdünnte Schwefelsäure allmälig bis zu schwach saurer Reaction der Flüssigkeit zugesetzt. Die schieferartig gestalteten Stücke Kesselstein gehen mit Beibehaltung ihrer Gestalt in Gyps über, und aus der abgeseihten Flüssigkeit schiesst beim Abdampfen eine beträchtliche Menge fast reines Bittersalz an.

Endlich kann das Papier noch künstlich auf mannigfache Art so verunreinigt sein, dass es alle Aschenmengen bis zu 25 p. C. liefert. Diese Fälle können jedoch hier nicht ausführlich in Betracht kommen, da sie nur aus der Unwissenheit oder dem übel verstandenen guten Willen des Fabrikanten entspringen. Solche Verunreinigungen können sein: Bestandtheile von Laug- und Bleichpräparaten, wenn der Halbzeug damit zur Erzielung höherer Weisse behandelt wurde; Federweis, zur Erreichung einer glatten Oberfläche des Papieres (sehr verpönt); Berlinerblau, Schmalte, Indigo, Ultramarin, um dem Papier durch eine schwache, dem Auge ohne Vergleichung nicht wahrnehmbare Bläuung ein gefälligeres Ansehn zu ertheilen. Ja selbst Kupfervitriolauflösung wurde, meines Wissens, von einem unwissenden Fabrikanten hiezu versucht. Die Sache des Chemikers wird es also sein, die gehörige Vorsorge zu treffen, um ein von diesen Stoffen freies Filtrirpapier sich zu verschaffen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass selbst durch die geeignetesten Maassregeln die Aschenmenge eines Papieres nicht unter ein gewisses Minimum, welches etwa 0,2% sein wird*), herabzubringen ist, und dass es demnach nur Prahlerei ist, wenn da und dort Verkäufer ein Filtrirpapier ausbieten, welches so und so wenig Asche hinterlassen soll. Ich habe mir ein solches verschafft, welches von einem Händler mit pharmaceutischen und andern Waaren in Prag ausgeboten wird, und nach der gedruckten Ankündigung nur $\frac{1}{30}$ p. C. Asche hinterlassen soll, und fand, dass es ein, in technischer Hinsicht höchst mittelmässig gearbeitetes Postdruckpapier von Gabriel Ettel in Hohenelse in Böhmen ist, welches nach starkem Glühen ein Mal 0,00332, und ein zweites Mal 0,00344, im Mittel 0,00338, oder nahe $\frac{1}{3}$ p. C., also 10 Mal so viel Asche hinterlässt, als angekündigt war. Diese Asche war stark zusammengeschrumpft, zimmetbraun, und gab mit Chlorwasserstoffsäure eine gelbliche Auflösung, woraus Kaliumeisencyanür einen reichlichen blauen Niederschlag fällte, zum Beweis, dass eine beträchtliche Menge Eisenoxyd vorhanden war, die man auch a priori darin vermuthen konnte, weil das Papier aus

*) Was ich jedoch nicht verbürgen möchte, da ich noch nicht Gelegenheit hatte, Erfahrungen hierüber einzusammeln.

Hadern verfertigt ist, die sowohl im Stoffe feiner, als auch feiner gemahlen waren, als jene, welche zu dem Filtrirpapier verwendet waren, dessen Analyse oben beschrieben wurde.

Der beste Weg, sich möglichst reines Filtrirpapier zu verschaffen, wird daher sein, sich desshalb an eine Fabrik zu wenden, bei der man Gelegenheit hat sich zu überzeugen, dass sie weiches reines Brunnenwasser, oder klares Flusswasser zu ihrer Disposition habe; zum Papier die allerfeinsten Hadern zu nehmen, und solche nicht allzufein, und zwar mit eisernen Schienen mahlen zu lassen. Auf diese Art wird man den Aschengehalt des Filtrirpapiers auf ein Minimum herabbringen, der aber, wie gesagt, schwerlich unter 0,2 p. C. fallen wird. Gröbere, ungebleichte Hadern hiezu verwenden zu lassen, ist durchaus zu missrathen, obgleich sie ein zäheres Papier liefern, weil man, abgesehen von ihrem grössern Aschengehalte, dann Gefahr läuft, dass Filtrate, besonders alkalische, mit organischer Materie verunreinigt werden, was, wie bekannt, äusserst störend einwirken kann.

Schliesslich muss ich noch einer Stelle aus Berzelius Werk über die Anwendung des Löthrohres Erwähnung thun, weil sie auf vorliegenden Gegenstand Bezug hat. Es heisst nämlich in der zweiten Auflage dieses Buches Seite 5: „Längst, ehe die Rede davon war, ob die Asche der Gewächse Kupfer enthalte, habe ich gesehen, wie Gahn aus mehreren Arten Papier, von denen er einen Viertelbogen zu Asche verbrannte, durch das Löthrohr deutlich metallisches Kupfer herauszog."

Dass es Vegetabilien gebe, welche Kupfer ohne Störung des Lebensprozesses enthalten können, ist wohl constatirt, ob aber Flachs und Hanf darunter gehören, weiss ich nicht. Dass ferner Gahn das Kupfer wirklich darstellte, darüber kann man keinen bessern Beweis fordern, als Berzelius's Autorität, und man muss Gahn's Geschicklichkeit bewundern, der einen so wenig zu erwartenden Körper im Papiere auffand, in dessen meisten Sorten es damals, freilich wohl ohne dass Gahn es vermuthen konnte, enthalten sein musste.

Wenn aber dieser Kupfergehalt des Papieres, wie es hier der Fall zu sein scheint, dem Vegetabil zugeschrieben wird, und derselbe als Beweiss dienen soll, dass Vegetabilien, und

hier Flachse insbesondere, kupferhaltig sein können, so müssen wir direct widersprechen, und zwar aus folgenden Ursachen.

Gesetzt, es gäbe Oerter, wo kupferhaltiger Flachs wächst, so werden diess wohl nur solche sein, wo das Erdreich Kupfer enthält, oder denen Lagerstätten von Kupfer so nahe liegen, dass es möglichermaassen denkbar ist, dass das Kupfer dem benachbarten Flachse durch elektrische Strömung zugeführt werde. Die Zahl solcher Oerter wird aber, verglichen mit der Zahl jener wo diese Bedingungen fehlen, fast verschwinden. Wir sahen aber oben, dass ein solcher Kupfergehalt in dem Papier verschwinden muss, in welchem jener kupferhaltige Flachs enthalten sein wird, dass folglich der constatirte Kupfergehalt des Papieres eine andere Quelle haben, und die Folgerung unrichtig sein müsse, die man aus diesem Bestandtheile des Papieres auf jene des Flachses machen wolle.

Obgleich aus dem Gesagten hervorgeht, dass messingene Holländerschienen Kupfer in das Papier bringen, so ist ihre Anwendung dennoch so selten,*) dass man für das von Gahn gefundene Kupfer einen andern Ursprung suchen muss, um so mehr, da er es in mehreren Sorten fand.

Das Leimen des Papiers geschah nämlich zu jener Zeit ausschliesslich mit einer Auflösung thierischer Gallerte, welche auf 80 Gewichtstheile Wasser etwa 4 Gewichtstheile Gallerte enthält. Dieser Auflösung, womit man das zu leimende Papier tränkt, und wovon es beiläufig sein $^5/_4$faches Gewicht ansaugt, setzt man etwa 2 Theile Alaun zu. Nun waren Empiriker, und sind es zum Theil noch jetzt, der falschen Meinung, das Papier werde durch Zusatz gewisser geheimer Substanzen noch undurchdringlicher, und setzten der Leimauflösung ausser dem Alaun **) noch beträchtliche Mengen Bleizucker (wobei

*) Nur von zwei Fabriken ist es mir notorisch bekannt, dass sie messingene Schienen in Anwendung brachten, und auch diese nur in höchst seltenen Fällen.

**) Fast bin ich der Meinung, ohne jedoch darauf beharren zu wollen, da ich hierüber nicht hinlängliche Erfahrung besitze, der Alaun befördere keineswegs die Undurchdringlichkeit des Papiers, sondern diene blos dazu, die Absonderung der mechanischen Verunreinigungen der Leimauflösung zu befördern.

Die Verunreinigung des Papiers mit Kupferoxyd und Zinkoxyd wird man selten mehr antreffen, da die meisten Fabriken, welche

indess durch den Alaun das Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden, und zugleich mit dem aus den Unreinigkeiten des Leimes sich bildenden Satz von der klaren Auflösung getrennt wurde), Zinkvitriol, und besonders Kupfervitriol zu.

Da nun Gahn vermuthlich nur eine oder zwei Sorten Filtrirpapier, dagegen aber — wie Jedermann — mehrere Sorten Schreibpapier bei der Hand und untersucht haben mochte; da ferner damals die Papierfabrication, mit Ausnahme weniger englischer und holländischer Fabriken, fast überall von unwissenden Meistern und Werkführern betrieben wurde, die in solche geheime Mittelchen einen um so grössern Werth zu setzen pflegen, je unnützer diese und je unwissender jene sind, so ist es begreiflich, dass Gahn in den meisten Papiersorten Kupfer fand. Es wäre im Gegentheil unwahrscheinlich gewesen, wenn er keines gefunden hätte; und vermuthlich wäre ihm auch Zinkoxyd aufgestossen, wenn er es sich nur im Entferntesten hätte träumen lassen, im Papier einen so wenig darin zu erwartenden Körper aufzusuchen.

Endlich müssen wir hier des vielbelobten Josephpapiers erwähnen. Dieses ist ein ungeleimtes Papier, welches sich von andern Papieren nur durch einen besondern Namen und theureren Preis auszeichnet. Vermuthlich war diese Benennung zur Bezeichnung des Formates gewählt worden, welches man

noch mit thierischer Gallerte leimen, sich begnügen, ihren Auflösungen Alaun zuzusetzen, welchen man auch reichlich in solchen Papieren finden wird. Jene geleimten Papiere aber, welche aus Fabriken stammen, worin nach der neuen Methode im Holländer geleimt wird, werden eine Verbindung von Thonerde mit Harz (pininsaure und sylvinsaure Thonerde) enthalten; nebstbei wird sich in den feineren Sorten desselben fast immer Stärkekleister finden, welchen man dem Zeug beimengt, damit das Papier steifer werde, und den man auffinden kann, wenn man einige Tropfen geistige Jodlösung mit Wasser verdünnt und ein Schnitzel solches Papier hineinsteckt, das nach einigen Minuten schwarzblau wird, wenn es Stärke enthält, im entgegengesetzten Falle aber, oder wenn es mit thierischer Gallerte geleimt ist, unverändert bleibt. In dem mit Gallerte geleimten Papiere ist nämlich die Stärke überflüssig, da durch jene das Papier ohnedem steifer wird als durch diese.

In Schreibpapieren werden sich auch fast immer die oben erwähnten Pigmente verschiedener Art in mehr oder minder bedeutenden Mengen vorfinden.

dem in Frankreich zuerst in Handel gesetzten Filtrirpapier gab. Da nun aber diese Benennung des Formates, wie noch einige andere (z. B. Jésus, Aigle, Raisin), in Deutschland nicht gebräuchlich sind, so mochte man glauben, diese auffallende Benennung sei ihm wegen irgend einer Eigenschaft gegeben worden, welche es zum Gebrauche des Filtrirens besonders geeignet mache.

Ich schliesse nun diesen Aufsatz mit dem Wunsche, den doppelten Endzweck erreicht zu haben, einerseits die Analytiker auf die Wichtigkeit des Einflusses der Papierbestandtheile bei Analysen aufmerksam gemacht, andererseits sie in den Stand gesetzt zu haben, dem Papierfabrikanten, der in den wenigsten Fällen die Erfordernisse und die Cautelen der Erzeugung eines guten Filtrirpapiers kennen wird, die zu ergreifenden Maasregeln selbst angeben zu können, mit deren Hülfe sie sich das möglichst brauchbare Filtrirpapier verschaffen können.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Naphthalinschwefelsäure.

Von

V. Regnault.

(Annal. de Chim. et de Phys. Tom. LXV. Mai 1837. S. 87.)

Faraday hat in den philosophical Transactions vom Jahre 1826 gezeigt, dass aus der Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin zwei Säuren entspringen. Die Säuren werden dadurch erhalten, dass man gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure und Naphthalin zusammen erhitzt, wobei die geschmolzene Mischung eine schöne, sehr starke rothe Farbe annimmt. Behandelt man sie wieder mit Wasser, so sondert sich eine gewisse Menge Naphthalin ab, wenn dieses im Ueberschusse zugesetzt worden war, und man erhält eine etwas braune Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure und die zwei neuen Säuren Faraday's enthält. Sättigt man dieselbe mit Baryt, so sondert sich der am meisten auflösliche naphthalinschwefelsaure Baryt ab, und es bleibt das weniger auflösliche, grösstentheils mit schwefelsaurem Baryt gemischt, zurück. Man kann letzteres durch in grossem Ueberschusse angewendetes siedendes Wasser absondern, denn dieses Salz ist sehr wenig auflöslich.

Faraday hat diese beiden Säuren in Verbindung mit dem Baryt analysirt. Der am meisten auflösliche naphthalinschwefelsaure Baryt gab ihm:

Baryt	27,57
Schwefelsäure	30,17
Kohlenstoff	41,90
Wasserstoff	2,87
	102,51

und er schloss aus dieser Analyse, dass Naphthalinschwefelsäure aus der Verbindung von 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Naphthalin entstehe, was für die Zusammensetzung des naphthalinschwefelsauren Baryts geben würde:

1 At. Baryt	956,9	26,67
2 At. Schwefelsäure	1002,3	27,94
20 At. Kohlenstoff	1528,7	42,61
16 At. Wasserstoff	99,8	2,78
	3587,7	100,00.

Das weniger auflösliche Salz würde nach Faraday die nämliche Zusammensetzung wie das erste haben. Die Analyse gab ihm:

Baryt	28,03
Schwefelsäure	29.13
Kohlenstoff	42,40
Wasserstoff	2,66
	102,22.

Später nahmen Liebig und Wöhler die Untersuchung der Naphthalinschwefelsäure wieder vor, sie bereiteten aber dieselbe durch Behandlung des Naphthalins mit wasserfreier Schwefelsäure. Sie fanden, dass in diesem Falle nur eine einzige der von Faraday aufgefundenen Säuren sich bilde, nämlich die, welche den auflöslichsten naphthalinschwefelsauren Baryt giebt, welcher mit Flamme verbrennt. Die Analyse gab ihnen:

Baryt	26,58
Schwefelsäure	27,84
Kohlenstoff	43,40
Wasserstoff	2,86
	100,68

und sie haben auf die nämliche Zusammensetzung wie Faraday geschlossen.

Diese Analysen weichen jedoch auffallend von den Zahlen ab, welche die Theorie giebt, und die von Mitscherlich

gefundene Zusammensetzung für die Benzinschwefelsäure lässt vermuthen, dass die Naphthalinschwefelsäure eine analoge Zusammensetzung darbieten könnte.

Seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Wirkung der Schwefelsäure auf das ölbildende Gas und einige andere Kohlenwasserstoffgase zu untersuchen, beschloss ich die Untersuchung der naphthalinschwefelsauren Salze wieder vorzunehmen. Ich werde sogleich die Resultate angeben, auf die mich diese Untersuchungen geführt haben.

Die Wirkung, welche die Schwefelsäure mit 1 At. Wasser und die wasserfreie Schwefelsäure auf das Naphthalin äussern, habe ich besonders untersucht.

Naphthalin und concentrirte Schwefelsäure.

Vollkommen reines Naphthalin wurde mit ungefähr dem doppelten Gewichte gewöhnlicher Schwefelsäure gemischt und diese Mischung wurde mehrere Stunden hindurch bei einer Temperatur von 70° bis 80° digerirt. Sie erhielt dadurch eine sehr starke rothe Färbung. Bei der Auflösung in Wasser fand eine kleine Erhöhung der Temperatur statt, und Alles löste sich auf, ohne sich von nicht angegriffenem Naphthalin abzusondern. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, mit siedendem Wasser verdünnt und heiss filtrirt. Sie liess bei der Erkaltung einen reichlichen Absatz eines weissen Salzes in kleinen krystallinischen Büscheln zurück. Die Flüssigkeiten setzten bei ihrer Erkaltung nach vorgenommener Concentration von Neuem eine Menge Salz ab. Der ungelöste und schwefelsauren Baryt enthaltende Rückstand wurde wieder mit siedendem Wasser behandelt, das noch eine kleine Menge Salz auflöste, welches letztere mit dem erstern identisch war. Das weniger auflösliche Salz, von dem Faraday spricht, habe ich nicht wieder gefunden.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt wurde wieder in siedendem Wasser aufgelöst und durch eine zweite Krystallisation gereinigt. Das vermittelst der Erkaltung einer warm gesättigten Auflösung krystallisirte Salz zeigt sich in der Gestalt kleiner krystallinischer Büschel oder blumenkohlartiger Zusammenhäufungen, aber bei der freiwilligen Abdampfung einer kalten Auflösung krystallisirt es in unregelmässigen Flittern, die

die sich in Gestalt von Kämmen gruppiren, fast denen ähnlich, die der Prehnit gewöhnlich darbietet.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt in trockner Luft getrocknet, wurde einer Temperatur von 160° ausgesetzt.

1,205 verloren 0,046 Wasser; 3,81 Procent.

1,172 verloren 0,037 Wasser; 3,16 Procent.

I. 0,440 naphthalinschwefelsaurer Baryt bei 180° getrocknet, gaben 0,185 schwefelsauren Baryt.

II. 0,493 gaben 0,205 schwefelsauren Baryt.

III. 0,456 gaben 0,190 schwefelsauren Baryt.

I. 0,4627 gaben 0,111 Wasser und 0,733 Kohlensäure.

II. 0,524 gaben 0,123 Wasser und 0,828 Kohlensäure.

Die Bestimmung des Schwefels bietet bei den naphthalinschwefelsauren Salzen Schwierigkeiten dar; denn diese Salze detoniren heftig mit Salpeter, selbst wenn derselbe mit einer grossen Menge kohlensauren Natron vermischt wird, und die Salpetersäure oxydirt sie nur sehr unvollkommen, selbst bei längerem Sieden. Man erreicht jedoch diesen Zweck, wenn das Salz mit dem dreissigfachen bis vierzigfachen Gewichte einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron zu gleichen Theilen gemischt und in sehr kleinen Mengen in einem etwas grossen und mit seinem Deckel bedeckten Platintiegel erhitzt wird. Jedesmal findet eine kleine Explosion statt, die aber keinen Verlust verursacht, wenn man gehörig zu Werke geht. Nur ist der alsdann erhaltene schwefelsaure Baryt oft sehr schwer zu waschen.

0,510 gaben 0,435 schwefelsauren Baryt. Daraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	III.
Baryt	27,59	27,29	27,37
Schwefel	11,76		
Sauerstoff	14,19		
Kohlenstoff	43,80	43,69	
Wasserstoff	2,66	2,61	
	100,00.		

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel $Ba\,O + S_2\,O_5 + C_{20}\,H_{14}$.

Diese Formel giebt:

1 At. Baryt	956,9	27,53	
2 At. Schwefel	402,3	11,58	
5 At. Sauerstoff	500,0	14,40	
20 At. Kohlenstoff	1528,7	43,98	
14 At. Wasserstoff	87,4	2,51	
	3475,3	100,00	96,85
1 At. Wasser	112,4		3,15
	3587,7		100,00.

0,406 krystallisirtes Barytsalz, blos im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,117 Wasser und 0,618 Kohlensäure, woraus

Wasserstoff	3,20
Kohlenstoff	42,09

was ebenfalls zu der Formel $S_2\ O_5\ C_{20}\ H_{14}\ Ba\ O + H_2\ O$ für den krystallisirten naphthalinschwefelsauren Baryt leitet.

Der getrocknete naphthalinschwefelsaure Baryt zieht sehr schnell die Feuchtigkeit der Luft an. Dieser Umstand macht es erforderlich, dass bei der Analyse die grösste Vorsicht angewendet wird.

Es erzeugt also die gewöhnliche Schwefelsäure bei ihrer Wirkung auf das Naphthalin eine Reaction, ähnlich der, welche die wasserfreie Schwefelsäure auf das Benzin hervorbringt. Das Naphthalin verliert in diesem Falle 2 Atome Wasserstoff, die sich mit 1 Atom Sauerstoff der Schwefelsäure, um Wasser zu bilden, verbinden, und das auf diese Weise veränderte Naphthalin verbindet sich mit der Unterschwefelsäure, um die Naphthalinschwefelsäure zu bilden.

Ich wünschte gern durch Versuche zu bestimmen, bei welchem Wassergehalte die Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin aufhörte. Ich behandelte einen Ueberschuss von Naphthalin mit Schwefelsäure, die 1 Atom Wasser enthielt (ich erhielt dieselbe dadurch, dass ich die käufliche Säure durch Sieden concentrirte) und digerirte die Mischung zwölf Stunden lang bei einer Temperatur nahe an 100°. Als sie darauf wieder mit Wasser behandelt worden war, sonderte sich eine beträchtliche Menge von nicht angegriffenem Naphthalin ab. Ein Theil der Auflösung wurde mit einer gewogenen Menge kohlensauren Baryts gesättigt.

Zugesetzter kohlensaurer Baryt	3,076
Im Ueberschusse gebildeter schwefelsaurer und überschüssiger kohlensaurer Baryt	2,246
Schwefelsaurer Baryt allein	0,880
Kohlensaurer Baryt im Ueberschusse . .	1,366.

Nun ist aber

1,710 kohlensaurer Baryt = Baryt	1,326
0,880 schwefelsaurer Baryt = Baryt	0,577
Bleibt durch die Naphthalinschwefelsäure aufgelöster Baryt	0,749.

Darnach würde sich der durch die Naphthalinschwefelsäure aufgelöste Baryt zu dem, welcher die Schwefelsäure neutralisirt, beinahe verhalten wie 5 : 4. Ein zweiter Versuch gab fast die nämlichen Resultate. Die Schwefelsäure, welche in die Naphthalinschwefelsäure eingeht, würde sich also zu der, welche frei zurückbleibt, verhalten = 10 : 4. Die freie Säure würde demnach $4\frac{3}{4}$ oder fast 5 At. Wasser enthalten. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass die Schwefelsäure mit 2 Atomen Wasser noch eine beträchtliche Menge Naphthalinschwefelsäure hervorbringt, und dass die Schwefelsäure mit 3 Atomen Wasser bei ihrer Erhitzung mit Naphthalin sich noch sehr stark färbt.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt ist in der Kälte wenig auflöslich im Wasser.

100 Theile Wasser von 15° lösen 1,13 dieses Salzes auf.
400 Theile Wasser von 100° lösen 4,76 dieses Salzes auf.

Daher setzt sich der grössere Theil des Salzes bei der Erkaltung einer warm gesättigten Auflösung ab.

Der Wirkung der Wärme unterworfen, zersetzt sich der naphthalinschwefelsaure Baryt, eben so wie die andern naphthalinschwefelsauren Salze, und entwickelt eine beträchtliche Menge Naphthalin, ein brennbares Gas, schweflige Säure, und es bleibt ein schwärzlicher Rückstand von schwefelsaurem Baryt und Schwefel zurück. Diese Zersetzung erfolgt aber bei einer zu hohen Temperatur, als dass man hoffen könnte, eine einfache Reaction zu finden. Die naphthalinschwefelsauren Salze mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, setzen kein Naphthalin ab, die Zersetzung beginnt erst, wenn man bis zur Trockne abraucht und den Rückstand erhitzt. In der Luft

brennen die naphthalinschwefelsauren Salze mit einer sehr russigen Flamme, wobei sie viel Russ absetzen.

Die andern naphthalinschwefelsauren Salze werden leicht durch Sättigung der Naphthalinschwefelsäure mit den kohlensauren Salzen erhalten.

Das naphthalinschwefelsaure Blei krystallisirt noch weniger regelmässig als der naphthalinschwefelsaure Baryt. Der Wirkung der Wärme unterworfen, zersetzt sich dieses Salz, wobei es Verzweigungen nach allen Seiten hin treibt und an Volumen sehr zunimmt.

0,675 bei 180° getrocknet gaben 0,328 schwefelsaures Blei.

1,435 mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben 1,062 schwefelsauren Baryt.

0,5085 gaben 0,110 Wasser und 0,708 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At.	Bleioxyd	1394,5	35,64	35,75
2 At.	Schwefel	402,3	10,28	10,21
5 At.	Sauerstoff	500,0	12,78	13,14
20 At.	Kohlenstoff	1528,7	39,07	38,50
14 At.	Wasserstoff	87,4	2,23	2,40
		3912,9	100,00	100,00.

Die Naphthalinschwefelsäure kann mit dem Bleioxyd mehrere basische Salze bilden. Sie werden erhalten, wenn man eine Auflösung von neutralem naphthalinschwefelsaurem Salze mit Bleioxyd sieden lässt. Nach einige Zeit anhaltendem Aufwallen bilden sich, wenn man die verdünnte Auflösung erkalten lässt, krystallinische Flocken eines basischen Salzes, das mir bei der Analyse folgende Zusammensetzung gab.

0, 853 gaben 0,624 schwefelsaures Blei. Hieraus ergiebt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At.	Naphthalinschwefelsäure 2518,4	47,45	46,19
2 At.	Bleioxyd 2789,0	52,55	53,81
	5307,4	100,00	100,00.

Fährt man fort die Auflösung dieses doppeltbasischen naphthalinschwefelsauren Bleies mit fein gepulvertem Massicot zu sieden, so bildet sich bald ein weisser, sehr reichlicher Absatz eines noch mehr basischen Salzes, und die Flüssigkeit enthält

fast nichts mehr aufgelöst. Dieses neue basische Salz kann leicht von dem im Ueberschusse vorhandenen Bleioxyde durch Decantiren abgesondert werden.

0,988 dieses Salzes gaben 0,945 schwefelsaures Blei, woraus sich ergiebt:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At. Naphthalinschwefelsäure	2518,4	31,10	29,64
4 At. Bleioxyd	5578,0	68,90	70,36
	8096,4	100,00	100,00.

Die durch Versuche gefundene Menge Oxyd ist etwas bedeutend. Dies rührt daher, dass das basische Salz noch einige Theilchen Mennige beigemischt enthielt, die sehr deutlich mit dem Vergrösserungsglase wahrgenommen wurden.

Das naphthalinschwefelsaure Kupfer krystallisirt in ganz schwach grünlichen Flittern, enthält Krystallisationswasser, verliert aber schon einen Theil davon bei trockner Luft.

Das naphthalinschwefelsaure Silber ist auflöslicher als die vorhergehenden Salze. 100 Theile Wasser lösen bei einer Temperatur von 20° ungefähr 10,3 davon auf. Bei langsamer Verdampfung setzt sich das Salz in glimmerartigen Flittern ab.

0,530 naphthalinschwefelsaures Silber bei 180° getrocknet gaben 0,236 Silberchlorür, woraus sich 36,03 Silberoxyd ergiebt. Nach der Berechnung hätte man 36,56 finden müssen.

Faraday hat die Bemerkung gemacht, dass, wenn man eine Auflösung von naphthalinschwefelsaurem Silber lange Zeit sieden lässt, sich ein schwärzlicher metallischer Absatz bildet und dass nachher die Flüssigkeit bei der Erkaltung eine eigenthümliche gelbliche Substanz absetze. Ich habe die Auflösung des naphthalinschwefelsauren Silbers mehrere Stunden im Sieden erhalten, jedoch ohne Spuren von Zersetzung.

Das naphthalinschwefelsaure Kali wird leicht durch doppelte Zersetzung erhalten und krystallisirt in kleinen, weissen, sehr glänzenden Flittern.

2,432 dieses Salzes im luftleeren Raume getrocknet gaben bei 200° 0,092 Wasser.

0,575 gaben 0,203 schwefelsaures Kali.

0,604 gaben 0,580 schwefelsauren Baryt.

0,485 gaben 0,133 Wasser und 0,859 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At.	Kali	589,9	18,98	19,09
2 At.	Schwefel	402,3	12,94	13,24
5 At.	Sauerstoff	500,0	16,09	15,65
20 At.	Kohlenstoff	1528,7	49,18	48,98
14 At.	Wasserstoff	87,4	2,81	3,04
		3108,3	100,00	100,00
1 Atom	Wasser	112,4	3,61	3,93.

Die freie Naphthalinschwefelsäure wird durch Zersetzung des naphthalinschwefelsauren Bleies vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Diese Säure ist ausserordentlich auflöslich im Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Durch Abdampfung einer Auflösung in Wasser oder Alkohol gerinnt diese Säure zu einer unregelmässigen krystallinischen Masse, die an der Luft zerfliesst, wenn das Hygrometer über 80° steht. Ihr Geschmack ist stark sauer, zusammenziehend und metallisch. Der Wirkung der Wärme unterworfen, schmilzt sie zwischen 85° und 90°, gegen 120° wird sie schwarz und es lässt sich ein Naphthalingeruch wahrnehmen. Noch stärker erhitzt bläht sie sich sehr auf und lässt eine sehr glänzende voluminöse Kohle zurück.

Ich habe die im luftleeren Raume getrocknete Naphthalinschwefelsäure analysirt.

I. 0,302 gaben 0,125 Wasser und 0,590 Kohlensäure.

II. 0,336 gaben 0,145 Wasser und 0,649 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.
Wasserstoff	4,59	4,79
Kohlenstoff	54,02	53,40.

Diese Zahlen führen auf folgende theoretische Zusammensetzung;

20 Atome	Wasserstoff	124,8	4,37
20 Atome	Kohlenstoff	1528,7	53,53
2 Atome	Schwefel	402,3	
8 Atome	Sauerstoff	800,0	
		2855,8.	

Es würde also die im luftleeren Raume getrocknete Naphthalinschwefelsäure 3 Atome Wasser zurückhalten. Bei der

Erhitzung lässt sie eine gewisse Menge Wasser fahren, sie fängt aber an schwarz zu werden, ehe sich die 3 Atome Wasser abgesondert haben. Es ist demnach zweifelhaft, ob man die Säure wasserfrei erhalten könne.

Naphthalin und wasserfreie Schwefelsäure.

Die wasserfreie Schwefelsäure übt auf das Naphthalin eine viel zusammengesetztere Wirkung aus, als die Wasser enthaltende Säure. Bringt man wasserfreie Schwefelsäure auf Naphthalin, so findet eine Verbindung unter bedeutender Temperaturerhöhung statt, und man ist genöthigt, das Gefäss sorgfältig abzukühlen, indem die Operation vorgenommen wird, sonst würde die Substanz verkohlen. Beim Auflösen in Wasser wird Naphthalin und eine eigenthümliche unauflösliche Substanz abgesondert. Die Auflösung ist etwas braun gefärbt, wird durch kohlensauren Baryt gesättigt und wiederum mit siedendem Wasser behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten Flocken eines weissen krystallinischen Salzes ab, das für das gewöhnliche naphthalinschwefelsaure Salz erkannt wurde. Die abgedampfte Mutterlauge setzte ein Barytsalz ab, das sich von dem erstern durch eine grössere Auflöslichkeit unterschied. Dieses Salz bildet gestaltlose Krusten an den Wänden der Schale, und man findet keine Spur von Krystallisation. Man kann es dadurch reinigen, dass man es in einer kleinen Menge siedenden Wassers auflöst, das den grössten Theil des gewöhnlichen naphthalinschwefelsauren Baryts zurücklässt, es von Neuem abdampfen lässt und es nochmals mit etwas verdünntem Holzgeist behandelt, den das neue Salz ziemlich gut auflöst. Ich habe mehrere Analysen mit diesem Salze angestellt, kann aber seine Zusammensetzung noch nicht mit Gewissheit angeben. Ich will in einer künftigen Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen, so wie auch auf die unauflösliche Substanz, die sich unter den nämlichen Umständen erzeugt.

II.

Von der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppeltkohlenwasserstoff und einer neuen Isomerie der Schwefelweinsäure.

Von

V. Regnault.

(Annales de Chim. et Phys. tom. LXV, Mai 1837. p. 98.)

Lässt man gleichzeitig Doppeltkohlenwasserstoff und wasserfreie Schwefelsäure in eine U förmig gebogene Röhre eintreten, so findet eine Verbindung unter bedeutender Erhöhung der Temperatur statt und es bildet sich eine weisse krystallinische Substanz, die sich in strahligen Schichten an die Wände der Röhre anlegt. Um eine sehr deutliche Reaction zu erhalten, muss man sehr reinen Doppeltkohlenwasserstoff anwenden, und es ist bekannt, dass dieses aus einer Mischung von Schwefel und Alkohol bereitete Gas eine bedeutende Menge Aether- und Alkoholdampf mit sich führt, wovon es nothwendig befreit werden muss. Zu diesem Zwecke liess ich das Gas zuerst durch eine Kaliauflösung hindurchgehen, um die Kohlensäure wegzunehmen, nachher durch 2 Woulfische Flaschen, die bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt waren, und endlich durch einen gleichfalls mit Schwefelsäure angefüllten Kugelapparat. Die erste Flasche mit Schwefelsäure färbt sich während der Operation stark, die zweite nimmt gegen das Ende eine etwas gelbliche Farbe an. Das so gereinigte und getrocknete ölbildende Gas gelangte in eine lange U förmige Röhre, in welche zu gleicher Zeit wasserfreie Schwefelsäure durch Sieden von Nordhäuser Säure hineingeleitet wurde.

Die feste Substanz, die sich unter diesen Umständen bildet, schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 80° und sie gerinnt beim Erkalten von Neuem zu einer krystallinischen Masse. Diese Substanz löst sich in Wasser leicht auf und erzeugt eine stark saure Flüssigkeit. Wird sie mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so sondert sich ein auflösliches Salz in grosser Menge ab, das sich ohne Zersetzung abdampfen lässt. Dieses Salz krystallisirt in kleinen, unbestimmten, halbdurchsichtigen Flittern, es verliert nichts von seinem Gewichte in dem trocknen

luftleeren Raume, noch bei einer Temperatur von 150°. Der Wirkung der Wärme unterworfen, fängt es erst bei einer 300° übersteigenden Temperatur sich zu zersetzen an, es bläht sich ausserordentlich auf, was die Bestimmung des feuerbeständigen Theiles sehr ungewiss macht; das Aufblähen aber wird dadurch völlig verhindert, dass man die Substanz vorher mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure benetzt.

I. 0,695 dieses Salzes gaben 0,419 schwefelsauren Baryt.

II. 0,683 dieses Salzes gaben 0,412 schwefelsauren Baryt.

0,850 dieses Salzes mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron gaben 1,004 schwefelsauren Baryt.

I. 1,184 gaben 0,276 Wasser und 0,530 Kohlensäure.

II. 1,293 gaben 0,310 Wasser und 0,578 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

	I.	II.
Wasserstoff	2,59	2,66
Kohlenstoff	12,38	12,36
Sauerstoff	4,87	4,84
Baryt	39,56	39,58
Schwefelsäure	40,60	40,60
	100,00.	

Diess führt auf die Formel:

10	Atome Wasserstoff	62,4	2,572
4	Atome Kohlenstoff	305,7	12,596
1	Atom Sauerstoff	100,0	4,119
1	Atom Baryt	956,9	39,421
2	Atome Schwefelsäure	1002,3	41,292
		2427,3	100,000

das heisst auf die Zusammensetzung der trocknen schwefelweinsauren Salze. Da aber das in Rede stehende Salz kein Krystallisationswasser enthält und es eine hohe Temperatur aushält, ohne sich zu zersetzen, so kann es nur isäthionsaurer Baryt sein. Die Charaktere dieser Salze stimmen übrigens vollkommen mit denen überein, welche Magnus und Liebig dem isäthionsauren Baryt beigelegt haben.

Damit kein Zweifel über die Identität dieser Salze übrig bliebe, habe ich die Salze des Kupferoxydes und Kali's analysirt, deren isäthionsaure Salze von Liebig untersucht worden sind.

Das Kupfersalz ist sehr blassgrün, es krystallisirt in geraden Prismen mit rhomboidischer Basis, so dass die schiefe Fläche auf den spitzen Winkeln aufgesetzt ist.

1,690 verloren bei 140° 0,182 Wasser; 10,76 Procent.

0,981 trocknes Salz gaben 0,293 Wasser und 0,549 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	3,32
Kohlenstoff	15,47.

Die Formel $S_2\ O_6 + C_4\ H_{10}\ O + Cu\ O$ giebt

Wasserstoff	3,17
Kohlenstoff	15,54

und wenn man 2 Atome Wasser in dem krystallisirten Salze annimmt, so müsste es 10,26 Procente verlieren.

Das Kalisalz krystallisirt in sehr glänzenden Flittern, die denen des chlorsauren Kali's gleichen, oder auch in rhombischen Prismen. Dieses Salz verlor nichts durch die Wirkung der Wärme.

0,441 gaben 0,230 schwefelsaures Kali.

0,597 mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt gaben 0,862 schwefelsauren Baryt.

1,015 gaben 0,280 Wasser und 0,525 Kohlensäure, woraus folgt:

		Berechnet:	Gefunden:
10 At. Wasserstoff	62,4	3,02	3,06
4 At. Kohlenstoff	305,7	14,84	14,30
1 At. Sauerstoff	100,0	4,81	4,81
1 At. Kali	589,9	28,63	28,20
2 At. Schwefelsäure	1002,3	48,70	49,63
	2060,3	100,00	100,00.

Die vollkommene Uebereinstimmung zwischen diesen Resultaten und denen, die Liebig bei den entsprechenden isäthionsauren Salzen erhielt, setzt die Identität dieser Salze ausser Zweifel.

Uebrigens bildet sich bei der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas kein Nebenproduct, noch auch wässrige Schwefelsäure.

Folgender Versuch zeigt diess sehr deutlich. Nachdem ich die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure und des ölbildenden Gases auf gewöhnlichem Wege erzeugt hatte, liess ich lange Zeit hindurch Doppeltkohlenwasserstoff durch die Röhre

gehen, um die freie Schwefelsäure zu sättigen, die sonst mit dem Producte in grosser Menge vermischt bliebe, und um die Wirkung zu erleichtern, wurde die Röhre bei einer Temperatur von 50° bis 60° erhalten. Als die Substanz geschmolzen und aus der Röhre herausgebracht worden war, verbreitete sie jedoch noch reichliche Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure, die nicht völlig hatte gesättigt werden können. Ein Theil davon wurde in Wasser aufgelöst und mit einer gewogenen Menge sehr reinen kohlensauren Baryts gesättigt.

Zugesetzter kohlensaurer Baryt	2,549
Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt	1,342
Von welchen schwefelsaurer Baryt	0,688
Nicht angegriffener kohlensaurer Baryt	0,654
Aufgelöster kohlensaurer Baryt	1,895.

Nun sind aber:

1,895 kohlensaurer Baryt = Baryt	1,470
0,688 schwefelsaurer Baryt = Baryt	0,452
Baryt in Verbindung mit der Isäthionsäure	1,018.

So ist zwei und ein halb Mal mehr Baryt mit der Isäthionsäure in Verbindung als mit der Schwefelsäure, und da die Isäthionsäure 2 Atome Schwefelsäure enthält, so lässt sich schliessen, dass auf 6 Atome Schwefelsäure, die mit dem ölbildenden Gase zusammengebracht werden, sich 5 Atome mit diesem Gase verbunden haben und ein einziges frei geblieben ist, und überdies ist sie grossentheils im wasserfreien Zustande zurückgeblieben, denn die Substanz verbreitete reichliche Dämpfe an der Luft. Es ist demnach einleuchtend, dass eine einfache Verbindung zwischen dem ölbildenden Gase und der wasserfreien Säure statt gefunden hat, und dass keine Reaction entstehen konnte, die derjenigen ähnlich ist, wie bei der Bildung der Naphthalinschwefelsäure und Benzinschwefelsäure vorkommt, wo immer wasserhaltige Schwefelsäure sich bildet. Es muss noch bemerkt werden, dass die Menge der bei dem vorhergehenden Versuche gefundenen freien Schwefelsäure noch um die ganze Menge Schwefelsäure mit 1 Atom Wasser vermehrt wird, die mit der wasserfreien Schwefelsäure übergeht, wenn diese vermittelst der Nordhäuser Säure bereitet wird.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich also direct mit Doppeltkohlenwasserstoff und bildet die Zusammensetzung

$C_4 H_8 . 2S O_3$; bei ihrer Auflösung in Wasser aber nimmt sie 1 Atom Wasser auf und wird Isäthionsäure $C_4 H_8 . 2S O_3 + H_2 O = C_4 H_{10} O . 2S O_3$. Sie hat dann augenscheinlich ihre Natur verändert, denn während sie vorher sehr beständig war, ist sie nun sehr leicht zersetzbar geworden, ihre Auflösung lässt sich nicht mehr ohne Zersetzung abdampfen, weder durch Wärme, noch in dem luftleeren Raume, noch selbst in trockner Luft, und die isäthionsauren Salze verlieren ihr Atom Wasser bei keiner Temperatur.

Die Art, wie sich Doppeltkohlenwasserstoff gegen wasserfreie Schwefelsäure verhält, scheint mir geeignet, das hellste Licht auf die Aethertheorie zu werfen. Auffallend muss allerdings die Analogie sein, welche das ölbildende Gas in diesem Falle mit dem Ammoniak darbietet. Wir wissen aus H. Rose's schönen Versuchen, dass das trockne Ammoniak sich mit den wasserfreien Säuren verbindet und Zusammensetzungen bildet, ganz verschieden von den entsprechenden Ammoniaksalzen. Diese Verbindungen aber wandeln sich beim Auflösen im Wasser entweder sogleich oder nach Verlauf einiger Zeit in gewöhnliche Ammoniaksalze um, weil das Ammoniak 1 Atom Wasser aufgenommen hat und Ammoniumoxyd geworden ist. Das ölbildende Gas verhält sich ganz auf eine ähnliche Weise. Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet es die Zusammensetzung $C_4 H_8 . 2S O_3$; in Gegenwart von Wasser nimmt aber $C_4 H_8$ $H_2 O$ auf und wird Aethyloxyd $C_4 H_{10} O$, und dieses Oxyd kommt nachher bei allen Aetherverbindungen vor.

Die Isäthionsäure müsste man demnach als eine Verbindung von Aethyloxyd und Schwefelsäure betrachten, und sie wird dann mit der Schwefelweinsäure völlig isomerisch; während Liebig bewogen wurde, sie als eine Verbindung der Unterschwefelsäure mit Aether zu betrachten, der 2 Atome Wasserstoff verloren hat, das heisst, die Reaction, welche diese Säure vermittelst des Aethers und der wasserfreien Schwefelsäure erzeugt, würde folgende sein:

$$C_4 H_{10} O + 2S O_3 = C_4 H_8 O + S_2 O_5 + H_2 O.$$

Sie würde alsdann derjenigen ähnlich sein, welche die Naphthalinschwefelsäure und Benzinschwefelsäure erzeugt. Es würde aber zwischen den isäthionsauren, und den naphthalinschwefelsauren oder benzinschwefelsauren Salzen der Unter-

schied stattfinden, dass bei den letztern das gebildete Atom Wasser entfernt wird, während bei den isäthionsauren Salzen dieses Atom Wasser in der Zusammensetzung der Salze zurückbleibt, man begreift nicht, in welchem Zustande; denn als Krystallisationswasser kann es nicht bleiben, weil das isäthionsaure Kali, ohne sich zu zersetzen und ohne Wasser zu verlieren, bis über 300° erhitzt und selbst geschmolzen werden kann. Diese Erklärung lässt sich übrigens nicht auf die Bildung der Isäthionsäure vermittelst des ölbildenden Gases und der wasserfreien Schwefelsäure anwenden. In diesem Falle müsste man die Reaction annehmen $C_4\ H_8 + 2S\ O_3 = C_4\ H_8\ O + S_2\ O_5$.

Gegen den Versuch, aus welchem Liebig die Zusammensetzung der Isäthionsäure schliesst, lassen sich vielleicht mancherlei Einwendungen machen. Liebig bemerkt, dass, wenn man ein isäthionsaures Salz mit Kalihydrat erhitzt, eine Zersetzung stattfindet, ohne dass die Substanz schwarz werde, und unter Entwickelung reinen Wasserstoffes. Die geschmolzene Masse enthält die Hälfte des Schwefels im Zustande von Schwefelsäure, und die andere Hälfte in dem Zustande von schwefeliger Säure. Die unterschwefelsauren Salze bieten bekanntlich denselben Charakter dar, während die schwefelweinsauren, mit Kali erhitzt, nur schwefelsaures Salz geben. Dieser Unterschied aber kann blos davon abhangen, dass die schwefelweinsauren Salze sich bei einer viel niedrigern Temperatur zersetzen als die isäthionsauren, und folglich bei einer niedrigern Temperatur als die ist, bei welcher die reducirende Substanz auf die Schwefelsäure einwirken kann. Wirklich nimmt man an, dass bei der Destillation eines schwefelweinsauren Salzes mit Kalkhydrat sich der Aether der Schwefelweinsäure in dem Zustande von Alkohol entwickele, der bei einer niedrigen Temperatur nicht als reducirendes Mittel wirkt. Ist der Kalk wasserfrei, so bildet sich zu derselben Zeit eine gewisse Menge des neutralen schwefelsauren Salzes von Sérullas, welches seine Säure auch mit der grössten Leichtigkeit an die starken Basen abtritt. Da die isäthionsauren Salze bei einer viel höhern Temperatur sich zersetzen, so begreift man leicht, dass dabei eine theilweise Reduction vorkommen könne, und dass sich die-

selbe vornehmlich auf die Hälfte der Schwefelsäure, die noch nicht gesättigt ist, erstrecken müsse.

Die Zusammensetzung des isäthionsauren Ammoniaks beweist noch, dass das Atom Wasser, welches sich in dem isäthionsauren Kali, dem isäthionsauren Baryt und dem trocknen isäthionsauren Kupfer befindet, kein Krystallisationswasser sei. Das isäthionsaure Ammoniak krystallisirt in sehr bestimmten Octaëdern, die in dem luftleeren Raume ihre Durchsichtigkeit behalten und bei 120° kein Wasser verlieren.

0,677 dieses Salzes, lange Zeit im luftleeren Raume gehalten, geben 0,390 Wasser und 0,415 Kohlensäure, woraus sich ergiebt:

Wasserstoff	6,40
Kohlenstoff	16,95.

Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes nach der Formel $2S\ O_3 . C_4\ H_{10}\ O . Az_2\ H_6 + H_2\ O = 2S\ O_3\ (C_4\ H_{10}\ O . Az_2\ H_8\ O)$, so hätte man finden müssen:

Wasserstoff	6,24
Kohlenstoff	17,01,

und das isäthionsaure Ammoniak würde eine Zusammensetzung geben, analog derjenigen der andern Ammoniaksalze. Nähme man im Gegentheil die Formel $S_2\ O_5 . C_4\ O . Az_2\ H_6 + 2\ H_2\ O$ an, so würde das isäthionsaure Ammoniak eine Anomalie unter den Ammoniaksalzen sein. *)

Uebrigens werden die Chemiker, welche annehmen, dass die wasserfreie Schwefelsäure sich nicht direct mit dem Ammoniakgas verbinde, und welche glauben, dass gegenseitige Zersetzung und Bildung eines Körpers von der Natur der Amide stattfinde, der durch die Formel $(S\ O_2 . Az_2\ H_4 . H_2\ O)$ dar-

*) Das schwefelweinsaure Ammoniak bietet die nämliche Zusammensetzung dar. Dieses Salz krystallisirt in breiten, glänzenden, sehr dünnen Flittern, deren Gestalt nicht bestimmbar scheint; sie besitzen jedoch eine merklich rechtwinklige Spaltbarkeit.

0,770 geben 0,445 Wasser und 0,455 Kohlensäure,

0,762 geben 0,450 Wasser und 0,460 Kohlensäure;

woraus sich ergiebt:

	I.	II.
Wasserstoff	6,42	6,56
Kohlenstoff	16,34	16,69.

gestellt wird, eine analoge Reaction für den Doppeltkohlenwasserstoff annehmen,

$$C_4 H_8 + 2S O_3 = C_4 H_6 . S_2 O_5 . H_2 O.$$

Es ist mir aber nicht sehr wahrscheinlich, dass sich in Gegenwart eines Ueberschusses wasserfreier Schwefelsäure Wasser bilden könne, das mit dieser Säure nicht in Verbindung trete und im Gegentheil in der neuen Zusammensetzung bleibe. Wird die Zusammensetzung $C_4 H_6 . S_2 O_5 . H_2 O$ im Wasser aufgelöst, so würde es noch 1 Atom Wasser aufnehmen und Isäthionsäure bilden, deren Formel alsdann wäre:

$$C_4 H_6 . S_2 O_5 + 2H_2 O.$$

Nimmt man die völlige Isomerie der Isäthion- und Schwefelweinsäure an, so kann man sich von dem Unterschiede leicht Rechenschaft geben, den man in den Eigenschaften dieser Säuren bemerkt, vornehmlich von dem grossen Unterschiede ihrer Beständigkeit. Diess ist aber nicht der einzige Punct der Wissenschaft, wo solche Schwierigkeiten stattfinden.

Ueber eine neue der Schwefelweinsäure isomerische Säure.

Die Isäthionsäure ist nicht die einzige mit der Schwefelweinsäure isomerische Säure; denn, ohne die Aethionsäure von Magnus zu rechnen, über welche seit Liebig's Arbeit über diesen Gegenstand noch ein Dunkel schwebt, bildet sich durch die Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol und Aether noch eine andere Schwefelweinsäure. Diese Säure unterscheidet sich sehr leicht von der gewöhnlichen Schwefelweinsäure durch die Krystallform und die Eigenschaften ihrer Salze.

Diese neue Säure, welche ich *Althionsäure* nennen will, wird erhalten, wenn man Alkohol mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure bis zu dem Augenblicke erhitzt, wo sich Kohlenwasserstoff entwickelt. Es ist nöthig, einen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, denn die zur Bereitung des Aethers gebrauchten Mengen geben nur gewöhnliche Schwefelweinsäure, und man findet diese letztere Säure nur in den Rückständen der Aetherfabrication im Grossen. Man erhält gleichfalls Althionsäure unvermischt mit Schwefelweinsäure, wenn man

Schwefelsäure und Aether so lange erhitzt, bis sich Doppeltkohlenwasserstoff entwickelt, das heisst bis zu 160 oder 180°.

Zur Bereitung dieser Säure brauchte ich die Rückstände von der Bereitung des ölbildenden Gases aus einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 6 Theilen Schwefelsäure. Die Rückstände wurden in Wasser aufgelöst und mit Kalkmilch gesättigt. Die durch das Filtriren von dem grössern Theile des schwefelsauren Kalkes abgesonderte Auflösung wurde eingeengt, nachher durch Oxalsäure gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde abgesondert und die saure Auflösung mit Barythydrat gesättigt. Der Ueberschuss des Baryts wurde durch einen Strom Kohlensäure gefällt. Die Auflösung des althionsauren Baryts kann be Wärme und selbst vermittelst des Siedens bis auf einen gewissen Punct concentrirt werden; aber nachher muss die Abdampfung bei einer mässigen Wärme, oder noch besser im luftleeren Raume fortgesetzt werden, sonst zersetzt sich das Salz, wie das schwefelweinsaure.

Die Auflösung fängt erst zu krystallisiren an, wenn sie Syrupconsistenz erhalten hat. Das Salz ist weit auflöslicher als der schwefelweinsaure Baryt und krystallisirt schwerer. Ging die Abdampfung zu rasch, so bilden sich nur formlose Krusten auf der Oberfläche der Mutterlauge und an den Wänden der Schale; vermittelst der freiwilligen Abdampfung aber bilden sich sphärische Gruppen sehr feiner und strahliger Prismen. Die Krystalle sind niemals genug entwickelt, dass ihre Form genau bestimmt werden könnte. Um das Salz ganz rein zu erhalten, muss man es umkrystallisiren.

Der althionsaure Baryt ist an der Luft unveränderlich, er verliert aber im luftleeren Raume Krystallisationswasser.

I. 2,962 gaben im luftleeren Raume 0,243 Wasser; 8,20 p. C.

II. 2,425 gaben im luftleeren Raume 0,218 Wasser; 8,98 p. C.

I. 0,477 des trocknen Salzes gaben 0,285 schwefelsauren Baryt.

II. 0,6255 mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben 0,318 kohlensauren Baryt (die Gewichtsbestimmung der Schwefelsäure ging verloren).

III. 0,773 gaben 0,392 kohlensauren Baryt und 0,926 schwefelsauren Baryt.

I. 0,792 gaben 0,207 Wasser und 0,373 Kohlensäure.

II. 0,787 gaben 0,195 Wasser und 0,362 Kohlensäure.

III. 0,820 gaben 0,212 Wasser und 0,379 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.
Baryt	39,21	39,44	39,35
Schwefelsäure			41,18
Wasserstoff	2,90	2,75	2,87
Kohlenstoff	13,02	12,72	12,78
Sauerstoff			3,82
			100,00.

Die Formel $2S\,O_3 \,.\, C_4\,H_{10}\,O + Ba\,O$ giebt:

1 Atom Baryt	956,9	39,42
2 Atome Schwefelsäure	1002,3	41,29
10 Atome Wasserstoff	62,4	2,58
4 Atome Kohlenstoff	305,6	12,59
1 Atom Sauerstoff	100,0	4,12
	2427,2	100,00.

Nimmt man an, dass das krystallisirte Salz 2 At. Krystallisationswasser enthält, so müsste es 8,47 verlieren; was mit den durch den Versuch gefundenen Zahlen übereinstimmt. Also ist der althionsaure Baryt völlig mit dem schwefelweinsauren Baryt isomerisch.

Ich habe noch einige andere vermittelst der Althionsäure gebildete Salze untersucht, um ihren Unterschied von der Schwefelweinsäure gehörig darzuthun.

Der althionsaure Kalk krystallisirt nicht, seine Auflösung, bei einer gelinden Wärme abgedampft, gerinnt völlig zu einer Masse, man kann sie aber nicht krystallisiren lassen.

Das althionsaure Kupfer weicht völlig von dem schwefelweinsauren durch seine Farbe und durch die Krystallform ab. Das althionsaure ist blassgrün und krystallisirt in sehr dünnen rhombischen Blättern, der spitze Winkel der Rhomben hat ungefähr 60°; das schwefelweinsaure dagegen ist schön blau, krystallisirt in fast rechtwinkeligen Blättern, oder vielmehr in geraden Prismen mit rechtwinkeliger Basis, denn seine Krystalle sind oft dick.

Das althionsaure Ammoniak krystallisirt in kleinen, unbestimmten, glänzenden Flittern. Dieses Salz schmilzt sehr leicht an der Luft. Es verliert kein Wasser im luftleeren Raume.

0,798 dieses Salzes, im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,454 Wasser und 0,495 Kohlensäure, woraus folgt:

Wasserstoff	6,32
Kohlenstoff	17,15.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folglich einerlei mit der des isäthionsauren und schwefelweinsauren Ammoniaks.

Der Unterschied zwischen der Althionsäure und der Schwefelweinsäure ist demnach genau bestimmt. Es bliebe nur noch übrig, sie mit der Aethionsäure von Magnus zu vergleichen. Nun sind aber die Charaktere, welche Magnus dem äthionsauren Baryt beimisst, völlig von denen verschieden, die ich an dem althionsauren Baryt erkannt habe. Der äthionsaure Baryt krystallisirt niemals, er ist in Alkohol völlig unlöslich. Magnus benutzt diese Eigenschaft, um ihn vom isäthionsauren Baryt abzusondern. Der althionsaure Baryt löst sich dagegen sehr gut in Alkohol auf, vornehmlich bei Wärme; er ist darin vielleicht sogar noch löslicher als der isäthionsaure Baryt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Althionsäure nichts Anderes ist als die von Sertürner unter dem Namen Deutoönothionsäure beschriebene Säure; es ist aber unmöglich, sie nach der Beschreibung zu erkennen, die Sertürner uns von derselben hinterlassen hat.

Die Auflösung des althionsauren Baryts zersetzt sich nach einem längern Sieden, es bildet sich ein reichlicher Absatz von schwefelsaurem Baryt, und die Flüssigkeit wird sehr sauer. Sättigt man sie mit kohlensaurem Baryt, so sondert sich noch schwefelsaurer Baryt ab, und es bleibt in der Flüssigkeit eine sehr kleine Menge eines sehr löslichen Barytsalzes zurück, das mir isäthionsaurer Baryt zu sein schien. Es fragt sich, ob dieses Salz durch eine Zersetzung des althionsauren Salzes entsteht, oder ob sie blos beigemengt war. Wahrscheinlich ist das Letztere der Fall.

III.

Ueber die künstliche Bildung der Ameisensäure.

Prof. J. B. Emmet *), an der Universität von Virginien, macht folgende Bemerkungen über diesen Gegenstand, auf welche er eine neue Methode der Darstellung der Ameisensäure gründet.

Ein Theil Weinsäure oder Zucker, anderthalb Theile Mangansuperoxyd, anderthalb Theile Schwefelsäure mit etwa 2½ Theilen Wasser verdünnt, geben, wenn sie gemischt und destillirt werden, die Ameisensäure nach Döbereiner's Darstellungsweise. Um die Uebelstände zu vermeiden, welche das überaus grosse Aufbrausen dieser Mischung mit sich führt, wird vorgeschrieben, blos die Hälfte der verdünnten Säure im Anfange zuzusetzen und eine fünf- bis sechsmal grössere Retorte anzuwenden als das Volumen der Materialien beträgt.

Die von Döbereiner und andern Chemikern gegebene Erklärung des Processes schreibt dem Mangansuperoxyde einen für den Erfolg wesentlichen Einfluss zu. Man nimmt nämlich an, dasselbe reducire sich zu Oxydul, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und verwandle durch den Sauerstoff, welchen es dabei abgiebt, die Weinsäure oder den Zucker in Ameisen- und Kohlensäure.

Diese Erklärung ist jedoch durchaus unrichtig, wie sich aus den folgenden Resultaten meiner Untersuchungen ergeben wird.

1) Die Gegenwart des Manganhyperoxydes (oder jedes andern Hyperoxydes) ist nicht nur unnöthig, sondern geradezu schädlich und führt nur Uebelstände herbei. Es ist schädlich wegen des Vermögens aller Superoxyde, die Ameisensäure zu zersetzen, und es führt Unbequemlichkeiten herbei wegen der grossen Menge von Kohlensäure, die es mit der Ameisensäure und der während des Processes ausgeschiedenen Kohle bildet. Die letztere ist in der That die Ursache des ausserordentlichen Aufbrausens.

2) Die Schwefelsäure ist nicht wesentlich. Die Ameisensäure lässt sich mittelst Phosphorsäure und Zinnchlorid eben so gut darstellen, und ohne Zweifel haben alle Substanzen, die den Alkohol in Aether verwandeln, das nämliche Vermögen.

*) Silliman's Journal vol. 32, p. 145.

In keinem Falle erleiden die Schwefelsäure, Phosphorsäure oder das Zinnchlorid eine Zersetzung, ausser durch zufällige Umstände.

3) Die Ameisensäure lässt sich aus fast allen organischen Substanzen darstellen, welche in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure schnell geschwärzt werden. Selten erscheint sie vor Eintritt der Verkohlung und nur wenn die Schwefelsäure eine mächtige Verwandtschaft zum Wasser hat *).

Hiernach könnte es scheinen, als ob der Process der künstlichen Bildung von Ameisensäure analog wäre der Umbildung der Holzfaser u. s. w. in Gummi, des Gummi's oder der Stärke in Zucker und des Alkohols in Aether oder ölbildendes Gas, weil nämlich die Schwefelsäure dabei keine Zersetzung erleidet. In anderer Beziehung aber, wenn man nämlich den reichlichen Absatz von Kohle vor der Entwicklung der Ameisensäure berücksichtigt, gleicht der Process mehr dem Vorgange bei der gleichzeitigen Verwandlung des Alkohols in Kohle und ölbildendes Gas. Diese Aehnlichkeit wird noch grösser, wenn die Wirkung der Schwefelsäure, wie ich glaube, dass es wirklich der Fall ist, darin besteht, dass sie den organischen Substanzen, welche unter ihrem Einflusse Ameisensäure liefern, Wasser oder dessen Bestandtheile entzieht. Ich habe angeführt, dass die Phosphorsäure statt der Schwefelsäure angewandt werden kann. Bei den Versuchen, in welchen ich diess bestimmte, wurde eine ganz schwefelsäurefreie, syrupdicke Phosphorsäure und Stärke angewandt, allein wie richtig die gewonnene Thatsache auch in theoretischer Beziehung ist, so kann die Phosphorsäure doch keineswegs mit Vortheil an die Stelle der Schwefelsäure treten, weil ihre Verwandtschaft zum Wasser nicht gross genug ist und weil die organische Substanz, ehe noch die wesentliche Wirkung eintritt (die durch die Ausscheidung von Kohle angezeigt wird), blos in Folge der einwirkenden Hitze, zum Theil zersetzt wird

*) Wenn Zinnchlorid oder schwefelsaures Zinnoxydul angewandt wird, findet keine vollkommene Verkohlung statt, doch bildet sich sofort Ameisensäure. Es ist kein Zweifel, dass sich dabei eine kohlenhaltige Verbindung gleichzeitig abscheiden muss. Zucker z. B. gab dabei einen reichlichen Absatz einer braunen Substanz, die dem Ulmin ähnlich war.

und dadurch der Ameisensäure einen unangenehmen brenzlichen Geschmack ertheilt. Dasselbe gilt vom Zinnchlorid. Es ist demnach kaum ein Zweifel, dass Gummi, Zucker, Stärke, Holzfaser unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure sich im Allgemeinen eben so zur Ameisensäure und diese zu Kohlenoxyd verhalten, wie Alkohol zu Aether und dieser zu ölbildendem Gas oder Aetherin.

So bildet:

Schwefelsäure durch Entziehung von
- Wasser aus { Alkohol — Aether / Zucker — Ameisensäure
- Wasser aus { Aether — ölbildendes Gas / Ameisensäure — Kohlenoxyd.

Durch eine Vergleichung der sich verbindenden Mengen sieht man, dass diese Erklärung uns in den Stand setzt, von allen Elementen nachzuweisen, in welche Verbindungen sie treten, mit Ausnahme von zwei Antheilen Wasserstoff.

Nehmen wir z. B. $C + O + H$ als die Formel von einem Atom Zucker an und denken wir uns vier Atome Zucker gegenwärtig, so haben wir $4C + 4O + 4H$, und erhalten durch Abzug von H oder einem Atom Wasser (das durch die Schwefelsäure entfernt wird) $4C + 3O + 3H$, welches äquivalent ist einem Atom Ameisensäure $2C + 3O + H$ und 2 Atomen Kohle, die ausgeschieden wird, nebst 2 Atomen Wasserstoff, über die man sich keine Rechenschaft geben kann. Nehmen wir ferner $6C + 5O + 5H$ als die Formel für ein Atom Stärke an und ziehen davon $2H$ oder 2 Atome Wasser ab, die an die Schwefelsäure treten, so ist der Rückstand äquivalent einem Atom Ameisensäure $2C + 3O + H$ nebst 4 Atomen ausgeschiedenem Kohlenstoff und 2 Atomen übrigbleibendem Wasserstoff.

Bei Bereitung der Ameisensäure nach Döbereiner's Verfahren, so wie nach dem meinigen, wobei kein Mangansuperoxyd angewandt wird, bildet sich allemal vor dem Eintritte der Verkohlung eine beträchtliche Menge eines flüchtigen Oels, von welchem man dem Anscheine nach glauben könnte, dass es aus dem überschüssigen Kohlenstoffe und Wasserstoffe entstehe. Allein eine genauere Untersuchung hat mich überzeugt, dass diess nicht der Fall ist, obwohl das Oel in solcher Menge

sich erzeugt, dass es in Tropfen im Retortenhalse abfliesst. Wenn die Schwefelsäure so weit verdünnt ist, dass sie die Mischung bei der Siedehitze des Wassers nicht verkohlt, so geht wenig mehr als dieses aromatisch-riechende Oel bei der Destillation über; sobald die Substanz aber schwarz wird, hört seine Bildung auf, und wenn man sogleich mit Schwefelsäure anfängt, die ungefähr mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, so erscheint es gar nicht, sondern statt desselben erhält man starke Ameisensäure ohne einen fremden Geruch und vollkommen farblos. Uebrigens wird dieses flüchtige Oel Vielen nicht unangenehm sein, da es der Säure einen aromatischen Zimmtgeruch ertheilt und einen etwas blausäureähnlichen Geschmack.

Das Verfahren, welches ich als das geeignetste und vollkommenste zur Darstellung starker Ameisensäure empfehlen kann, besteht in Folgendem: Man vermische in einer tubulirten Glasretorte gleiche Maasstheile Wasser, Vitriolöl und reinen aber unzerstossenen Roggen oder geschrotene Maiskörner und erhitze das Gemenge bis zum Siedepuncte. Sobald das Gemenge durchaus schwarz geworden ist, füge man noch einen Maasstheil Wasser hinzu und destillire einen Maasstheil Ameisensäure ab.

Durch Zusatz einer neuen Menge Wasser und wiederholte Destillation erhält man noch eine schwächere Säure, die sehr gut angewandt werden kann, um sie bei einer neuen Destillation zuzusetzen. Das schwache Product dieser zweiten Destillation enthält oft schweflige Säure, welche bei der ersten nur selten erscheint und nicht wesentlich ist. Sie tritt gemeinschaftlich mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure auf und kann nach Berzelius's Vorschrift durch Schütteln der kalten Ameisensäure mit Bleisuperoxyd entfernt werden.

Bei Anwendung ganzer Körner, die nicht zu gross sind, wie von Roggen, Weizen, Hafer, in dem grossen Verhältnisse, wie es hier vorgeschrieben ist, wird der Inhalt der Retorte so fest, dass er nicht leicht aufschäumt und man also mittelgrosse Gefässe anwenden kann. Man kann dieselben noch kleiner nehmen, wenn man durch einen Tropftrichter Wasser in dem Maasse in die Tubulatur eintropfen lässt, als es durch die Destillation sich vermindert.

Nachschrift vom Herausgeber.

Nach allen ältern Angaben soll sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen nur Essigsäure bilden; allein die von Emmet erhaltenen merkwürdigen Resultate sind, wie ich mich selbst überzeugt habe, vollkommen richtig. Hr. Schlenk hat die Hauptversuche des Verf. in meinem Laboratorio wiederholt und dabei die befriedigendsten Resultate erhalten. Das Verfahren des Verfassers, um Ameisensäure auf die von ihm beschriebene Weise darzustellen, bedarf indessen einer kleinen Modification. Wenn man nämlich das Gemenge aus gleichen Maasstheilen Roggen, Schwefelsäure und Wasser, nachdem man es bis zum Siedepuncte gebracht hat, noch mit einem Maasse Wasser versetzt, so erfolgt ein so heftiges Aufbrausen der Masse, dass sie jedenfalls übersteigt. Man muss daher die geschwärzte Masse vor dem Zusatze von neuem Wasser erkalten lassen; es ist übrigens ganz unnöthig, den Siedepunct des Gemenges abzuwarten, die Schwärzung erfolgt weit unter demselben. Eine Unbequemlichkeit der Emmet'schen Methode liegt darin, dass die Masse, obwohl der Verf. das Gegentheil angiebt, selbst bei der gelindesten Erwärmung sich sehr stark aufbläht, so dass man selbst bei Retorten, die mehr als das 5fache Volumen der Mischung fassen können, noch der Gefahr des Uebersteigens ausgesetzt ist. Das erhaltene Destillat ist farblos, aber durch eine weissliche Substanz, das vom Verf. erwähnte ätherische Oel, getrübt. Mit essigsaurem Bleioxyd und Alkohol behandelt, giebt sie sogleich einen starken krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Bleioxyd. Um die Säure auf einen Gehalt an Essigsäure zu prüfen, wurde sie mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, bis alle Einwirkung aufgehört hatte. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte selbst nach der Concentration keine Krystalle von essigsaurem Quecksilberoxydul ab. Die Säure war also frei von Essigsäure. Das ätherische Oel entzieht man derselben leicht durch Aether. Einige Versuche über das Verhältniss der Ausbeute an reiner Säure, welche die neue Methode gegen die ältere von Döbereiner gewährt, sind noch nicht beendigt.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Alkalien durch kohlensauren und schwefelsauren Baryt.*

Nach Kölreuter's Versuchen schien die vollkommene Zersetzbarkeit der schwefelsauren Alkalien durch kohlensauren und phosphorsauren Baryt ausser allem Zweifel zu sein, und es liess sich erwarten, dass sich das mit schwefelsaurem Natron verunreinigte phosphorsaure Natron durch Behandlung mit phosphorsaurem Baryt werde rein darstellen lassen. Diess gelang jedoch bei einigen von Gossmann *) angestellten Versuchen keineswegs. Der Verf. stellte deshalb folgende Versuche an: 0,5 phosphorsaurer Baryt wurden mit 2 Gr. glaubersalzhaltigem phosphorsaurem Natron geglüht, die Masse aufgelöst, filtrirt und mit salzsaurem Baryt auf Schwefelsäure geprüft. Sie enthielt noch eben so viel Schwefelsäure als vorher. Eben so wenig gelang die Zersetzung auf nassem Wege bei gewöhnlicher sowohl als erhöhter Temperatur, selbst bei dem Verhältnisse von 1 Gr. phosphorsauren Baryts auf 2 Gr. des unreinen phosphorsauren Natrons.

Es wurde ferner 1 Gr. phosphorsaurer Baryt mit 2 Gr. kryst. schwefelsaurem Natron sowohl auf trocknem als auf nassem Wege in der Kälte behandelt, allein keine vollkommene Zersetzung bewirkt. Es hatte sich aber doch phosphorsaures Natron gebildet. Auch als gleiche Theile der Salze angewandt wurden, erfolgte noch keine vollkommene Zersetzung. 2 Gr. schwefelsaures Natron in Wasser gelöst mit 1 Gr. kohlensaurem Baryt unter Umschütteln 24 Stunden digerirt, gaben eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zwar mit Salzsäure etwas Kohlensäure entwickelte, aber noch viel Schwefelsäure enthielt. Auch bei Wiederholung des Versuches mit 2 Gr. kohlensaurem

*) Buchn. Repertor. 2. R. Bd. XI. S. 49.

Baryt konnte keine vollständige Zersetzung bewirkt werden. Eben so wenig gelang die Zersetzung bei schwefelsaurem Kali. Durch Glühen der Salze erfolgte gar keine Zersetzung.

---

2) *Ueber die Gährungsfähigkeit des Milchzuckers.*

Man hat in neuerer Zeit allgemein den Milchzucker zu den nicht gährungsfähigen Zuckerarten gerechnet, obwohl Pallas die Erzeugung von Branntwein aus Milch genau beschrieben hat. Der allgemein angenommenen Meinung, dass der Milchzucker nicht gährungsfähig sei, ist aber neuerlich Hess entgegengetreten. *) Es gelang ihm, Milch in einem hölzernen Gefässe ohne allen Zusatz zur Gährung zu bringen, wenn die Temperatur nicht zu niedrig war. Es entband sich Kohlensäure, und die vom Gegohrenen abdestillirte Flüssigkeit, welche sauer reagirte, enthielt Alkohol, der durch kohlensaures Kali und Rectification über Aetzkalk gereinigt wurde. Er besass einen eigenthümlichen Geruch und gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	47,64
Wasserstoff	12,96
Sauerstoff	39,40
	100,00.

Die 47,64 Kohlenstoff entsprechen aber 90,46 Alkohol, enthaltend:

Kohlenstoff	47,64	
Wasserstoff	11,66	= 90,46.
Sauerstoff	31,16	

Offenbar fehlen noch 1,3 Wasserstoff, die 11,81 Wasser bilden würden, welche, zu 90,46 Alkohol hinzugefügt, einen Ueberschuss von 2,27 gäben.

Indessen war sorgfältig alle Feuchtigkeit vermieden worden, und es müsste die Gegenwart einer Substanz vorausgesetzt werden, die reicher an Wasserstoff als Alkohol sei. Nun hat Döbereiner gezeigt, dass sich bei der Gährung Ammoniak entwickelt. Wirklich gab Platinchlorid mit der destillirten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag von Platinsalmiak.

*) Pogg. Annal. Bd. XXXXI. S. 195.

Der eigenthümliche Geruch des Alkohols rührte also von Ammoniak her. Um den Alkohol rein zu erhalten, destillirte der Verf. die Flüssigkeit über Aetzkalk, versetzte das Destillat mit einigen Tropfen Schwefelsäure und destillirte von Neuem bei sehr niederer Temperatur, wobei sie nicht ins Sieden kam. Das Destillat besass einen schwachen Aethergeruch. Die Analyse gab:

		Zusammensetzung des Alkohols.
Kohlenstoff	53,43	52,66
Wasserstoff	12,90	12,90
Sauerstoff	33,67	34,44
	100,00.	100,00.

Der Aethergeruch erklärt den kleinen Kohlenstoffüberschuss, und es scheint erwiesen, dass die erhaltene Flüssigkeit identisch war mit Alkohol. Mit Schwefelsäure destillirt gab sie Aether.

Da nun jede Milch, sagt der Verf., die gährt, Alkohol erzeugt, und da man in der Milch nie einen andern Zucker als Milchzucker entdeckt hat, so ist nach allem diesen einleuchtend, dass der Milchzucker gährungsfähig sein muss. *)

*) So schätzbar die Versuche des Hrn. Hess in andrer Hinsicht sind, so können sie doch gewiss nicht dazu dienen, die Gährungsfähigkeit des Milchzuckers zu beweisen. Vielmehr scheint es, dass man den letzten Satz umkehren müsse: da jede Milch, welche gährt, Alkohol erzeugt, und der Milchzucker, allen Erfahrungen zufolge, nicht gährungsfähig ist, so muss die Milch noch andern Zucker ausser dem Milchzucker enthalten. Um die Gährungsfähigkeit des Milchzuckers zu beweisen, müssten wohl Versuche mit reinem Milchzucker angestellt werden; denn dass Milch der geistigen Gährung fähig ist, wusste man ja bereits. Der Verfasser glaubt, dass vielleicht Bierhefe nicht das geeignete Ferment für den Milchzucker sei und dass auch die Langsamkeit seiner Zersetzung die Beobachter könne irre geleitet haben. Als er gährende Milch mit Milchzuckerlösung vermischte, erhielt er eine, wie er glaubt, offenbar grössere Menge Alkohol als die, welche die Milch allein hätte liefern können. Die Wiederholung dieses Versuches mit aller zu einer quantitativen Untersuchung erforderlichen Sorgfalt glaubte er aber denen überlassen zu müssen, welche nicht, wie er, von der Gährungsfähigkeit des Milchzuckers überzeugt sind. d. H.

3) *Tropfbarflüssiges Chlor.*

Eine neue Methode, sich liquides Chlor zu jeder Jahreszeit zu verschaffen, ist von Dr. Mohr *) angegeben worden. Geschmolzenes saures schwefelsaures Kali wird fein gepulvert, mit getrocknetem Kochsalz und Braunstein gemengt und damit $^3/_4$ des längern Theiles einer starken, heberförmig gebogenen, unten verschlossenen Röhre gefüllt, oben darauf legt man $1^1/_2$ Zoll hoch Chlorcalcium, schmilzt dann den kürzern Schenkel zu und erwärmt das Chlorgemenge durch untergelegte Kohlen. Der Versuch ging ohne Unfall vorüber, und es condensirte sich eine bedeutende Menge trocknes Chlorgas im kürzern Schenkel mit schön orangegelber Farbe. Die Beweglichkeit des liquiden Chlors ist nicht so gross als die des Schwefelwasserstoffes und anderer comprimirter Gase. Noch nach 4 Monaten war das Gas unverändert geblieben, ohne reabsorbirt zu sein.

*) Annal. d. Pharm. Mai 1837.

Ueb

Bei
Wiss
wohl
sichts
Philo
abges
ckelu
theile
so w
der V
auf d
arbeit
darau
der G
doch
welch
aufzu
zung
sen
hätte
Elekt
hervo

zuführ
er di

Jour

Eisen und Stahl.

I.

Ueber die Versuche von Schönbein, das Verhalten des Eisens gegen den Sauerstoff betreffend.

Von

G. Osann.

Bei der Richtung der gegenwärtigen Zeit, die Lehrsätze der Wissenschaft für's Leben geltend zu machen, wird man sich wohl zu hüten haben, den eigentlichen wissenschaftlichen Gesichtspunct aus dem Auge zu verlieren. Die Idee, die Philosophie der Wissenschaft der Praxis unterzuordnen, würde, abgesehen von dem, was sie für jeden nach geistiger Entwickelung Strebenden Entmuthigendes hat, nicht einmal die Vortheile gewähren, welche man davon hoffen dürfte. Wir sind so wenig im Stande, im Voraus zu errathen, wo die Schätze der Wissenschaft verborgen liegen, dass oft der, welcher nur auf die Vervollständigung des wissenschaftlichen Gebäudes hinarbeitet, eher einen solchen auffindet, als einer, der geradezu darauf ausgeht, einen solchen zu heben. Es kann hier nicht der Ort sein, diese Behauptung durch Beispiele zu belegen, doch mag es mir erlaubt sein, auf ein solches hinzuweisen, welches durch seine Individualität sich sehr gut an die später aufzuzählenden Versuche anreiht. Ich meine hiermit die Schüzzung des Kupferbeschlags der Kriegsschiffe gegen das Zerfressen durch das Meerwasser. Welcher sogenannte Praktiker hätte wohl daran gedacht, dass aus dem dunkeln Schacht der Elektrochemie je eine solche wichtige praktische Anwendung hervorgehen würde?

Um den Leser schnell in den Kreis dieser Versuche einzuführen und ihn auf die Höhe zu stellen, von welcher aus er dieselben überblicken kann, will ich folgenden Weg ein-

schlagen. Ich werde zuvörderst die einfacheren Versuche über diesen Gegenstand zusammenstellen, hierauf die bis jetzt aufgestellten theoretischen Ansichten folgen lassen und hierauf zu den zusammengesetzteren übergehen.

Zusammenstellung der einfacheren Versuche über die Indifferenzirung des Eisens gegen den Sauerstoff.

Das hauptsächlich Auffallende, was diese Versuche zeigen, liegt darin, dass ein Körper, welcher so leicht oxydirbar ist, wie das Eisen, gegen Salpetersäure, eine Säure, welche zu denen gehört, die ihren Sauerstoff am leichtesten abtreten, indifferent oder passiv gemacht werden kann. Ich bemerke ferner noch, dass, wenn von Salpetersäure ohne weitern Zusatz die Rede ist, stets eine Säure von 1,3 sp. G. zu verstehen ist. Die Versuche wurden mit gewöhnlichem Eisendraht angestellt.

1) Passiv, d. h. nicht angreifbar wird Eisendraht gegen Salpetersäure gemacht, wenn ein Ende davon bis zum Blauwerden geglüht wird. Wird nun der Draht mit diesem Ende zuerst in die Salpetersäure getaucht, so verhält er sich längs seiner ganzen Ausdehnung indifferent. Es ist sehr bemerkenswerth, dass schon ein Minimum des auf diese Weise oxydulirten Eisens hinreichend ist, eine grosse Menge dieses Metalls zu schützen. Schönbein konnte durch Glühen eines Endes einen 50′ langen Eisendraht gegen Salpetersäure schützen. Diese Passivität hat jedoch eine durch die Temperatur bedingte Grenze. Wird die Säure bis 75° erhitzt, so wirkt sie dann auf gewöhnliche Weise auf das Eisen ein. Diess Verhalten hört ferner auf, sobald er in eine Säure gebracht wird, in welcher die Quantität des darin enthaltenen Wassers eine gewisse Grenze übersteigt. Eine Säure von 1,36 mit dem 15-, 30-, 60-, 120-fachen u. s. w. ihres Volumens Wasser verdünnt greift einen solchen Draht an, als wenn er nicht geglüht wäre.

2) Taucht man das Ende eines Drahtes in eine stärkere Salpetersäure, z. B. in eine von 1,5 G., so wird er ebenfalls passiv. Dasselbe geschieht, wenn er wiederholt in schwächere Salpetersäure eingetaucht wird. Der auf letztere Weise pas-

siv erhaltene Draht ist viel passiver, als ein auf gewöhnliche Weise geschützter. Man ist sogar im Stande, mittelst eines solchen durch Berührung einen activen Draht passiv zu machen, während gewöhnlich das Umgekehrte der Fall ist.

3) Dasselbe geschieht, wenn das eine Ende des Drahtes selbst mit der geringsten Menge Gold oder Platin überzogen ist, oder auch nur mechanisch damit umgeben oder damit in Berührung gebracht ist. Es versteht sich, dass auch hier zuerst dieser Theil des Drahtes in die Säure getaucht werden muss.

4) Passiv wird er ferner, wenn man ihn als positiven Poldraht einer voltaischen Säule gebraucht, jedoch nur unter der Bedingung, dass er nicht eher in die Säure gesteckt werden darf, als bis der negative Draht eingelegt ist. Verfährt man umgekehrt, steckt man zuerst den Eisendraht in die Säure und schliesst dann mit dem negativen Draht die Kette, so wird derselbe auf die gewöhnliche Weise von der Salpetersäure angegriffen. Merkwürdiger Weise findet diess Passivwerden nicht blos in Säure von angegebener Concentration statt, sondern überhaupt in jeder beliebig verdünnten. Eisen, selbst wenn es nur einige Augenblicke unter diesen Umständen als positiver Pol gedient hat, verhält sich nachher bleibend passiv. Es ist ferner anzuführen, dass die Passivität des Eisens nicht blos gegen den Sauerstoff der Salpetersäure gerichtet ist, sondern auch gegen den des Wassers. Bekanntlich entwickelt sich in stärkerer Salpetersäure, z. B. in einer von 1,36 G., kein Wasserstoff am negativen Pole, indem derselbe mit einem Theil Sauerstoff der Säure sich verbindet und diese in salpetrichte umwandelt. Der Theorie nach sollte nun der aus dem Wasser sich entwickelnde Sauerstoff sich mit dem Eisen am positiven Pole verbinden und dieses nachher in der Säure sich auflösen. Diess geschieht aber nicht, sobald die Kette auf angegebene Weise geschlossen ist. Geht also der elektrischen Bindung eine chemische voraus, so zeigt das Eisen nur die normale Erscheinung.

5) Besonders hervorzuheben ist es, dass diese Eigenschaft des Eisens sich anderem Eisen mittheilen lässt. Bringt man in eine Säure von 1,3 G., welche mit Energie Eisen an-

greift, einen geglühten oder durch stärkere Säure indifferent gemachten Draht zuerst und nachher in Berührung mit einem gewöhnlichen, so wird letzterer ebenfalls geschützt bleiben. In diesem Zustande verharrt er auch nach Wegnahme des ersten Drahtes und vermag nun einen dritten auf gleiche Weise indifferent zu machen. Dass hier von keiner specifischen Wirkung des Eisens die Rede sein kann, sondern blos von einer elektrisch-galvanischen der sich berührenden Drähte, geht daraus hervor, dass man den passiven Draht mit gleichem Erfolg durch Platin oder Gold und überhaupt durch jeden unangreifbaren, gut leitenden Körper ersetzen kann.

6) Auch durch Eintauchen in salpetrige Säure oder in salpetrige Salpetersäure kann Eisen passiv gemacht werden.

Die Passivität des Eisens kann auf folgende Weise wieder aufgehoben werden.

1) Wird der Eisendraht ausserhalb der Säure gebracht, so verliert er seine Passivität nach einigen Minuten; bleibt er in derselben, so kann er sie wochenlang behalten.

2) Bewegt man den als positiven Polardraht dienenden Eisendraht, ohne ihn jedoch ausser Verbindung mit der Säule zu bringen, schnell in der Salpetersäure umher, so hört schon nach einigen Secunden die Gasentwickelung auf, und man bemerkt die Bildung des Eisennitrats an dem Erscheinen von gelben Streifen. Eine langsame Bewegung bringt diese Umbildung nicht hervor.

3) Wird der Sauerstoffgas entwickelnde Draht nur kurze Zeit mit dem negativen Poldraht innerhalb der Säure in Berührung gebracht, so geht die Passivität desselben verloren, und es tritt die Sauerstoffentwickelung selbst nach aufgehobener Berührung nicht wieder ein.

4) Durch Erschütterung, dass man ihn z. B. stark auf einen Tisch stösst, oder durch Schnellen in vibrirende Bewegung setzt, oder durch Herausnehmen aus der Säure und Abwischen, also ganz durch mechanische Ursachen, wird ein passiver Draht wieder activ.

5) Die Berührung eines passiven Drahtes innerhalb der Säure mit einem Metall, welches von der Säure angegriffen wird, hebt die Passivität auf. Nicht-metallische Körper, wie Phos-

phor im Zustande der Oxydirung, damit in Berührung gebracht, heben diese Eigenschaft nicht auf.

6) Es verliert das Eisen seine Passivität, wenn es mit Elementen in Berührung gebracht wird, welche chemisch stark darauf wirken, wie Chlor, Brom, Jod u. s. w., auch stark wirkende Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, bringen diese Wirkung hervor.

7) Auch verliert er sie, wenn er als negativer Poldraht gebraucht wird, wobei es gleichgültig ist, ob mit ihm die Säule geschlossen wird oder nicht.

8) Merkwürdig ist folgende Aufhebung des passiven Zustandes. Taucht man einen passiv gemachten Eisendraht in Salpetersäure, so dass noch ein Theil herausragt, und daneben einen activen, ebenfalls mit herausstehendem Ende, so kann ersterer activ gemacht werden, wenn beide freie Enden mit einander in Berührung gebracht, oder durch gute Leiter in leitende Verbindung gesetzt werden. Es kommt hierbei auch nicht auf die Länge der freien Enden an. Die Mittheilung erfolgt eben so gut durch Zoll lange, als durch Fuss lange Eisendrähte. Es ist auch nicht nöthig, dass der active Draht aus Eisen besteht. Ein jeder metallische Körper leistet diesen Dienst, wenn er von der Säure angegriffen wird.

Sehr bemerkenswerth erscheinen ferner noch folgende Umstände.

a) Der aus der Säure gehobene Draht verhält sich nur so lange passiv, als noch eine hinlängliche Hülle von Feuchtigkeit vorhanden ist. Zuletzt nach Verdampfung der salpetrichten Säure tritt stets unter Aufsteigen kleiner Blasen eine Oxydation ein. Bevor dieser Zustand eintritt, kann man den Draht ohne Nachtheil mit Glas, Porcellan, Platin, Gold, überhaupt mit einem nicht leicht oxydirbaren Metall berühren, so wie man ihn aber mit einem leicht oxydirbaren Metall berührt, so beginnt sogleich an der Contactstelle ein dunkler Oxydfleck.

b) Bei der Passivirung des Eisens durch Eintauchen in Salpetersäure tritt nicht sogleich das Maximum des passiven Zustandes ein, sondern erst ein geringerer Grad, der sich durch schwächere Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe

kund thut. Aus diesem unvollkommenen passiven Zustande kann es sogleich in einen vollkommenen übergeführt werden, wenn es innerhalb der Säure mit Platin oder Gold berührt wird.

Bevor ich zu den verschiedenen Theorien übergehe, welche über diese Erscheinungen erdacht worden sind, will ich zuvörderst die Fragen aufstellen, welche jene zu beantworten haben.

Ist das Passivwerden des Eisens etwas so Sonderbares? Gewiss nicht, denn dieselbe Erscheinung zeigt auch das Kupfer. Bringt man Kupfer, welches mit einem geglühten Eisendraht oder Platindraht verbunden ist, in eine für das Eisen günstige Säure, so bleibt es indifferent und blank, nachdem eine Wolke kleiner Gasblasen und in einem spätern Versuche die Ablenkung der Nadel eines zwischen beide Drähte gebrachten Galvanometers einen oxydirenden Angriff beurkundet haben. Selbstständig konnte indess der passive Zustand nicht fortbestehen, denn sogleich nach Aufhebung der metallischen Berührung begann die Gasentwickelung.

Die erste zu beantwortende Frage wäre daher: was ist der Grund, dass der passive Zustand des Eisens, nachdem die Ursache der Erregung entfernt ist, fortbesteht?

Die zweite Frage wäre: was ist die Ursache, dass sich dieser passive Zustand von einem Draht auf einen andern übertragen lässt, oder: was ist der Grund der Mittheilung?

Die dritte endlich dürfte darauf gerichtet sein, zu erfahren: wodurch wird der passive Zustand wieder aufgehoben?

Was Schönbein selbst betrifft, so glaubt er, dass es jetzt noch zu frühzeitig sei, eine Theorie dieser Erscheinungen aufzustellen, und dass so viel wenigstens hervorgehe, dass sie nach den gangbaren Grundsätzen der Elektrochemie nicht wohl erklärt werden können.

Wir besitzen gegenwärtig drei Hypothesen über diese Erscheinungen, nämlich von Faraday, Mousson und Fischer in Basel.

1) Faraday nimmt an, dass die Passivität darin ihren Grund habe, dass das Eisen sich mit einer dünnen Schicht eines unter den gegebenen Umständen sich bildenden Oxyds

umgebe. Die Theile, welche auf der Oberfläche des Eisens sich befinden, hätten hierdurch ihre Verwandtschaftsbegierde zum Sauerstoff befriedigt, und die entstandene Oxydhülle bleibe auf der Oberfläche des Eisens wegen Unauflöslichkeit in der Säure haften. Faraday bedient sich zur Verdeutlichung eines sehr passenden Gleichnisses, indem er sagt, die Salpetersäure verhalte sich zu dem geschützten Eisen wie der Sauerstoff des Wassers zum Zink in dem amalgamirten Zink einer voltaischen Kette.

Die Oxydhülle soll nun auf folgende Weise entstehen. Die das Eisen schützende Substanz ist das negativ-elektrische Element, das damit combinirte Eisen das positive. Oder um mich in der Sprache des Urhebers dieser Theorie auszudrücken: es entsteht beim Eintauchen dieser Verbindung in Salpetersäure ein elektrischer Strom, für welchen das Eisen die Anode und das schützende Metall die Kathode ist.

Die Uebertragung des passiven Zustandes von einem Draht auf einen andern erklärt er dadurch, dass das passiv gemachte Eisen sich gegen gewöhnliches wie Platin verhalte. Diese Erklärung genügt nicht ganz. Denn der passive Zustand des Eisens wird dadurch hervorgebracht, dass es positiv-elektrisch ist, durch die Verbindung mit einem neuen Eisendrahte soll es nun negativ-elektrisch werden und hierdurch ersteres in den indifferenten Zustand überführen.

Was endlich das Wiederactivwerden des passiven Eisens betrifft, so denkt sich Faraday den Hergang folgendermassen. Wird passives Eisen mit einem leicht oxydirbaren Metall in der Säure berührt, so entsteht ein elektrischer Strom, für welchen das passive Eisen die Kathode, das andere Metall die Anode ist. Dieser Strom zersetzt das Wasser, und der an der Kathode auftretende Wasserstoff desoxydirt die Oxydhülle. So wie diese desoxydirt ist, wirkt dann die Salpetersäure auf gewöhnliche Weise ein. Man sieht ein, dass die unmittelbar aus der Erscheinungswelt gegriffene Erklärung eben so sinnreich als scharfsinnig ist.

Die zweite von Mousson aufgestellte Hypothese kommt darin mit der von Faraday überein, dass sie ebenfalls den passiven Zustand des Eisens aus einer dasselbe umgebenden und schützenden Hülle ableitet. Diese soll eine Schicht salpe-

trichter Säure sein. Er gründet übrigens seine Theorie auf folgende Sätze: 1) die salpetrichte Säure und die salpetrichte Salpetersäure greifen das Eisen nicht an. 2) Bei langsamer Wirkung der Salpetersäure auf die Metalle bildet sich vorzugsweise salpetrichte Säure, bei rascher Stickstoffoxydgas. 3) Das Eisen zieht vermöge capillarer Thätigkeit aus einem Gemisch von Salpetersäure und salpetrichter Säure vorzugsweise letztere an. 4) Jede Oxydation ist eine Elektricitätsquelle, in welcher die positive Elektricität nach der Säure, die negative nach dem Metalle hingetrieben wird. 5) Das positive Metall einer geschlossenen Kette häuft die in der schliessenden Flüssigkeit enthaltene salpetrichte Säure um sich an, das negative stösst sie hingegen von sich ab.

Sehen wir jetzt zu, wie nach dieser Hypothese die drei aufgestellten Fragen beantwortet werden.

Was zuvörderst die erste betrifft, so beantwortet er sie dadurch, dass er annimmt, die Säure werde beim Eintauchen des Metalls theilweise desoxydirt und salpetrichte Säure gebildet. Diese soll nun vermöge capillarer Thätigkeit von der Oberfläche des Eisens angezogen und dieses hierdurch gegen die fernere Einwirkung der Salpetersäure geschützt werden.

Die Mittheilung des passiven Zustandes erklärt er durch Annahme eines elektrischen Stroms, der von dem geschützten Eisen zu dem gewöhnlichen übergehe. Letzteres wird hierdurch positiv-elektrisch und zieht in diesem Zustande die durch die Zersetzung entstandene salpetrichte Säure an, welche den Draht umgiebt und ihn ebenfalls passiv macht.

Das Wiederactivwerden des passiven Eisens bei der Berührung mit einem activen Metall erklärt er dadurch, dass durch die Berührung das passive Metall negativ-elektrisch werde und in diesem Zustande die salpetrichte Säure abstosse.

Was sich hauptsächlich gegen diese Ansicht aufstellen lässt, ist, dass die anziehende Kraft des positiv-elektrischen Drahtes und die abstossende des negativen durch nichts begründet wird, also eine blosse Hypothese ist, erdacht zu Gunsten der Erklärung dieser Erscheinung.

Die dritte Hypothese, welche von Fischer herrührt, sucht diese Erscheinungen aus einem veränderlichen Affinitätsverhältniss des Eisens abzuleiten. Es soll nämlich das Eisen,

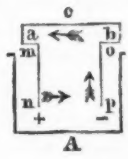
je nach den Umständen, theils anziehend, theils abstossend auf den Sauerstoff wirken können. Diese Eigenschaft des Eisens, zwei entgegengesetzte Thätigkeitsformen annehmen zu können, nennt er Polarität.

Als ein vorzügliches Mittel, diese Polarität in dem Eisen hervorzurufen, betrachtet Fischer die Elektricität. Ein negativ-elektrischer Strom soll in dem Eisen die anziehende, ein positiver die repulsive Thätigkeitsform erregen.

Die Uebertragung des passiven Zustandes von einem Metall zum andern sucht er aus einer chemischen Disposition desselben zur Selbstfortsetzung und Erhaltung dieses Zustandes abzuleiten. Ich übergehe das Detail dieser Ansicht, da Jedermann sieht, dass sie nicht in die streng wissenschaftliche Sprache der gegenwärtigen Physik passt.

Bevor ich zur Aufzählung der noch übrigen Versuche übergehe, will ich noch die Frage aufwerfen: wie weit beweisen die vorhandenen Versuche, dass diese Erscheinungen elektrischer Natur sind?

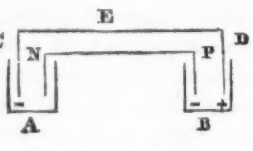
Ein Versuch, welcher direct nachweist, dass beim Eintauchen des Eisens in Salpetersäure ein elektrischer Strom entsteht, ist folgender. Es ist A ein mit Salpetersäure gefülltes Gefäss, o p ein Eisendraht, o dessen natürliches, p sein durch Glühen oxydulirtes Ende, m n ein anderer gewöhnlicher Eisendraht, a c b der Draht eines Galvanometers, dessen beide Enden a und b mit m und o verbunden sind. Taucht man nun zuerst p und dann n in die Säure A ein, so wird n passiv, und zu gleicher Zeit zeigt die Nadel des Galvanometers einen Strom an, dessen Richtung die Pfeile angeben. Es wird also ein elektrischer Strom, von p ausgehend, nach m n geführt und hierdurch m n passiv gemacht. n befindet sich also in dem nämlichen elektrischen Zustande, in welchem ein Eisendraht ist, der die Stelle des positiven Pols einer Säule vertritt. Es ist sonach die schützende Substanz immer das negative Element des voltaischen Paares, welches durch die Combination des metallischen Eisens mit dem eben genannten Körper gebildet wird.



Sehr wesentlich bei diesem Versuch ist der Umstand, dass der bei der Passivirung des Eisens in Salpetersäure entstehende Strom nur von augenblicklicher Dauer ist, indem die Nadel bald nach dem Eintauchen von n in ihre ursprüngliche Lage zurückkehrt und darin verharrt, selbst wenn man mit n die Kette noch so oft öffnet oder schliesst.

Da bei der geringsten chemischen Einwirkung einer Flüssigkeit auf ein Metall ein elektrischer Strom entsteht, so wäre es allerdings möglich, dass die Erregung desselben in gar keinem Zusammenhange mit der Passivität des Eisens stehe. Beweisend ist wenigstens dieser Versuch nicht. Alles, was man von ihm sagen kann, ist, dass der passive Zustand des Eisens höchst wahrscheinlich durch einen elektrischen Strom hervorgerufen wird, aber nicht, dass es die Elektricität selbst ist, welche diese Erscheinungen hervorbringt.

Schönbein hat noch mehrere Versuche angestellt über die Passivirung des Eisens in getrennten Gefässen. Da die Versuche noch kein allgemeines experimentelles Resultat geliefert haben, so übergehe ich sie und will nur einen anführen, bei welchem die Verbindung beider Gefässe durch einen nassen Amiantstreifen oder eine mit Salpetersäure gefüllte Heberröhre angestellt wurde. Es seien A und B Gefässe, gefüllt mit Salpetersäure von 1,35 Gr. CED ein Heber, gefüllt mit derselben Säure, oder die Enden eines Asbestes oder Baumwollendrahtes, oder Platindrahtes. Bringt man nun das oxydirte oder anderweitig voltaisch combinirte Ende P eines Eisendrahtes PN in B und hernach das gewöhnliche Ende N in A, so sollte man erwarten, es werde N unter diesen Umständen eben so in passiven Zustand treten, wie in dem Falle, wo P und N in das gleiche säurehaltende Gefäss eintauchen, indem die besondere Vorrichtung die Zuführung des bei N entstandenen Stroms gestattet. Diess findet jedoch nicht statt; das Ende N des Eisendrahtes wird activ und bleibt es.



Dieser Satz ist jedoch nur beschränkt wahr; denn wird das Ende des Eisendrahtes PN, anstatt durch Glühen oder

Platiniren durch Eintauchen in starke Salpetersäure passiv gemacht, so tritt N beim Eintauchen in A ebenfalls in den passiven Zustand.

Sehr interessant ist der Unterschied zwischen dem Verhalten der Salpetersäure zum Eisen und des Eisens gegen Kupfervitriollösung.

Schliesst man mit einem gewöhnlichen Eisendraht, der mit dem positiven Pol verbunden ist, eine voltaische Säule in einer Kupfervitriollösung, so wirkt das Eisen nicht im Mindesten auf das Salz, d. h. es schlägt sich kein Kupfer darauf nieder, es wird kein Sauerstoff entwickelt und man bemerkt nicht die geringste Veränderung. Wird aber der Durchgang des Stroms nur einen Augenblick unterbrochen, z. B. dadurch, dass man den negativen Poldraht aus der Flüssigkeit nimmt, oder ein Element von der Säule entfernt, so schlägt sich unmittelbar nach Oeffnung des Kreises Kupfer auf dem Eisendraht nieder. Eine solche Fällung wird auch bewirkt, wenn man beide Poldrähte innerhalb der Vitriollösung sich berühren lässt.

Das Verhalten des Eisens gegen Salpetersäure unterscheidet sich von dem gegen eine Kupfervitriollösung auf folgende Weise. Wird ein an einem Ende durch Erhitzen blau angelaufener Draht in Kupfervitriollösung getaucht, so verhält er sich keineswegs passiv, da sich gleich im ersten Moment des Eintauchens auf alle Theile Kupfer niederschlägt. Eben so verhält sich ein auf gleiche Weise passiv gemachter Eisendraht. Taucht man aber das Ende des Drahtes nur auf einen Augenblick in eine wässerige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so wird der Draht an allen seinen Theilen passiv. Noch besser schützt einen Draht ein Ueberzug von Bleihyperoxyd. Man kann einen solchen erhalten, indem man unmittelbar das Bleihyperoxyd aufträgt, oder indem man den Eisendraht als positiven Pol in eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd führt.

Merkwürdig ist folgender Versuch, da er beweist, dass es nicht sowohl der Zustand des Eisens, als vielmehr der der Flüssigkeit ist, wovon die Erscheinung der Passivität abhängt. Wird ein mit Bleihyperoxyd passiv gemachter Draht gebogen

in eine Vitriollösung gebracht, so schlägt sich kein Kupfer an ihm nieder; wird aber das mit Bleihyperoxyd versehene Drahtende aus der Flüssigkeit entfernt, während das andere Ende darin verbleibt, so geräth letzteres in chemische Thätigkeit, d. h. es schlägt Kupfer nieder. Lässt man das voltaisch combinirte Ende in der Salzlösung und entfernt aus derselben as gewöhnliche oder passivirte Ende, so erscheint auf diesem in dem Augenblicke, wo es die Flüssigkeit verlässt, ein Kupferhäutchen.

Ferner unterscheiden sich beide Drähte durch folgendes Verhalten. Ist einmal der secundäre Draht passiv gegen Salpetersäure von 1,35 Gr., so verharrt er in diesem Zustande, selbst wenn der schützende Draht aus der Säure genommen wird. Diess ist nun aber keineswegs der Fall, wenn bei diesem Versuche anstatt Salpetersäure eine Kupferauflösung angewendet wird.

Es ergiebt sich hieraus, dass sich der passive Zustand des Eisendrahtes gegen Kupferlösung nicht wie der des Eisens gegen Salpetersäure von Draht zu Draht übertragen lässt.

Anzuführen ist noch, dass auch durch wiederholtes Eintauchen eines gewöhnlichen Eisendrahtes in Salpetersäure dieser vollkommen passiv gemacht werden kann, so dass er nun Kupfer nicht mehr fällt.

Hinsichtlich des Verhaltens der Drähte, wenn sie elektrisch durchströmt werden, ist anzuführen, dass der elektrische Zustand stets den geschützten, d. h. den auf irgend eine Weise passiv gemachten überwiegt. — Dass Eisendraht, welcher als negativer Poldraht dient, Kupfer fällend wirkt, versteht sich von selbst.

Der passive Zustand des Eisens kann auf folgende Weise aufgehoben werden:

1) Auf mechanische Weise. Wird z. B. ein solcher passiver Draht mit Kupfersalzlösung benetzt und derselbe nachher auf beliebige Art heftig erschüttert, so erscheint unmittelbar hierauf ein Kupferhäutchen entlang der angenetzten Fläche. Die Metallfällung beginnt gewöhnlich an einem Puncte, von welchem aus dieselbe nach allen Seiten sich hin verbreitet.

2) Wird die Passivität aufgehoben durch chemische Mit-

tel. Taucht z. B. der passive Draht in die Kupferauflösung ein und berührt man ihn innerhalb derselben an irgend einem beliebigen Puncte mit einem Metall, das chemisch auf die Auflösung wirkt, z. B. mit gewöhnlichem Eisen, Zink u. s. w., so wird er wieder activ.

3) Die interessanteste Weise aber, nach welcher der passive Draht in den thätigen Zustand versetzt werden kann, ist die, dass man das aus der Flüssigkeit herausragende Ende des Drahtes mit dem ebenfalls herausragenden Ende des Metalldrahtes, der gleichzeitig in die Kupferauflösung eintaucht und in derselben chemisch thätig ist, also z. B. mit dem Ende eines gewöhnlichen Eisen-, Zinn-, Blei-, Kadmiumdrahtes, in Berührung bringt.

4) Activ wird er, wenn er als negativer Poldraht einer Säule genommen wird.

Sehr merkwürdig ist, dass gewöhnliches Eisen in eine Quecksilbernitratlösung gebracht, nicht nur kein Quecksilber fällt, sondern dass durch ein solches Eintauchen das Eisen auch chemisch indifferent sowohl gegen Salpetersäure als gegen Kupfersalze gemacht wird. — Dagegen behält das Eisen diese Eigenschaft, wenn es vorher in Wasser gebracht worden ist, dem auch nur eine geringe Menge Säure beigemengt war.

Bei dieser Gelegenheit macht Schönbein auf einen Umstand aufmerksam, der, wenn er auch früher nicht übersehen worden ist, doch verdient, hier wieder ins Gedächtniss gebracht zu werden. Es ist diess nämlich der, dass die Anwesenheit einer freien Säure die Metallfällung begünstigt. Bei jeder Fällung eines Metalls durch ein anderes findet stets ein elektrischer Strom statt, der seinen Ursprung in dem fällenden Metall nimmt und von ihm aus durch die Metallauflösung in das gefällte Metall geht.

Man sieht eben so gut ein, dass in diesen Versuchen eine neue Fundgrube für die Elektrochemie enthalten ist, als es jetzt zu frühzeitig sein dürfte, eine Theorie derselben zu entwerfen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass erst mit einer völligen Begründung einer neuen Elektrochemie der Schlüssel zu diesen Erscheinungen gefunden werden wird.

II.

Ueber den Einfluss des Kupfers und Schwefels auf die Güte des Stahls.

Zur Berichtigung der in dies. Journal, Band 8. p. 528, mitgetheilten Abhandlung.

Von

STENGEL.

(Karsten's Archiv, Bd. 10. Heft 2.)

In meiner oben angezogenen Abhandlung war mir der sehr grosse Schwefelgehalt, welchen ich bei der Anwendung gleicher Quantitäten Salzsäure und gleicher Gewichtsmengen von jedesmal 5 Grammen bei den verschiedenen Eisen- und Stahlarten gefunden habe, sehr auffallend. Die erhaltenen Resultate sind durchaus abweichend von den bisherigen Angaben über den Schwefelgehalt des nicht rothbrüchigen Stabeisens und Stahls, und auch die von mir untersuchten Eisen- und Stahlarten, bei welchen ich einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hatte, waren doch nicht eigentlich rothbrüchig zu nennen, sondern einige derselben zeigten nur eine Neigung zum Rothbruch.

Bei meinen ersten Versuchen hatte ich mich einer schwächeren, aber von Schwefelsäure und Eisen ganz freien Salzsäure bedient und später gefunden, dass bei Anwendung einer Salzsäure von grösserem specifischen Gewicht mehr Schwefelblei in der Woulfischen Flasche erhalten ward. Daher entstand die Ansicht, dass der Concentrationszustand der Salzsäure Veranlassung gegeben habe, weshalb der Schwefelgehalt so abweichend gefunden ward, und dass die verdünnte Salzsäure einen bedeutenden Theil Schwefelwasserstoffgas zurückgehalten haben müsse, woraus sich denn, — wenn diese Ansicht die richtige gewesen wäre, — nothwendig die Schlussfolge ergeben musste, dass die früheren Annahmen über den Schwefelgehalt des rothbrüchigen Eisens viel zu gering gewesen wären, und dass überhaupt der Schwefelgehalt nicht in dem Grade nachtheilig auf das Eisen wirke, als man bisher vermuthete.

Um mir über diess unerwartete Resultat noch einen vollständigeren und gründlicheren Aufschluss zu verschaffen, habe ich, nachdem meine Abhandlung schon abgedruckt war, noch mehrere Versuche angestellt und gefunden, dass ein absichtlicher Zusatz von Schwefelsäure zu einer gewöhnlichen verkäuflichen Salzsäure, die ich aber frei von Schwefelsäure und Eisen gefunden hatte, und eben diese fabrikmässige Salzsäure, ohne einen Zusatz von Schwefelsäure, keinen Unterschied im Ausbringen an Schwefelblei in der Woulfischen Flasche hervorbrachte; so wie auch, dass ein absichtlicher Zusatz von Eisenoxydhydrat zu der Salzsäure, mit Rücksicht auf das sich dabei etwa bildende Chlor, keinen Unterschied bewirkte.

Nachdem ich die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass eine Verunreinigung der gewöhnlichen Salzsäure mit Schwefelsäure und Eisenoxyd auf die Ausmittelung des Schwefelgehalts des Eisens und Stahls ohne Einfluss sei, wendete ich zu den folgenden Versuchen ganz reine Salzsäure von 1,19 spec Gew. an und erhielt nun weit weniger Schwefelblei in der Woulfischen Flasche, als bei der gewöhnlichen käuflichen Salzsäure von nur 1,16 spec. Gew., durch deren Anwendung doch, — wenn jene frühere Ansicht über die Ursache des aufgefundenen zu geringen Schwefelgehalts der Eisen- und Stahlarten die richtige gewesen wäre, — wegen ihres minder concentrirten Zustandes ein grösserer Schwefelgehalt der untersuchten Eisen- und Stahlarten hätte gefunden werden müssen. Durch diese Versuche gelangte ich nun zu der Ueberzeugung, dass die Ursache des aufgefundenen grösseren Schwefelgehalts in der gewöhnlichen verkäuflichen Säure von 1,10 spec. Gew. liegen müsse, und es blieb mir keine andere Vermuthung übrig als die, dass vielleicht schwefelige Säure in der Salzsäure vorhanden sein möchte. Weil nämlich die Salzsäure in gusseisernen Retorten erzeugt wird, so war die Bildung der schwefeligen Säure durch Zerlegung der auf das Kochsalz gegossenen Schwefelsäure sehr wahrscheinlich, und diese Verunreinigung der Salzsäure mit schwefeliger Säure würde dann nothwendig einen Irrthum bei der Bestimmung des Schwefelgehalts des Eisens und Stahls durch Anwendung jener Säure herbeiführen müssen. Eine Verunreinigung der Salz-

säure durch schwefelige Säure ward mir aber um so wahrscheinlicher, als eine andere fabrikmässige Salzsäure von 1,18 spec. Gew. ebenfalls viel mehr Schwefelblei in der Woulfischen Flasche absetzte, als die oben erwähnte reine von 1,19, bei übrigens ganz gleichem Verhalten. Ob die Salzsäure von schwefeliger Säure rein ist, lässt sich leicht ermitteln, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Salzsäure hindurch leitet, indem sie sich, wenn sie mit schwefeliger Säure nicht verunreinigt ist, durchaus nicht trüben darf. Die fabrikmässigen Säuren von 1,16 und 1,18 spec. Gew. gaben nicht nur eine starke Trübung, sondern es setzte sich bei fortgesetztem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas während einer Viertelstunde sogar eine Menge Schwefel in Substanz ab. Dieser wurde durch das Filtrum geschieden und die Säure 24 Stunden lang in einem offenen Gefäss aufbewahrt, wobei sich noch etwas Schwefel ablagerte. Nunmehr wurde die Säure filtrirt und dann zur Auflösung des Eisens gebraucht, wobei sich verhältnissmässig nur wenig Schwefelblei in der Woulfischen Flasche zeigte. Das spec. Gewicht der Salzsäure hatte sich übrigens vermindert.

Umgekehrt ward aber auch durch Anwendung einer chemisch reinen und absichtlich mit etwas schwefeliger Säure verunreinigten Salzsäure die Ueberzeugung gewonnen, dass dieselben Eisen- und Stahlsorten mit der verunreinigten Salzsäure ungleich stärkere Niederschläge von Schwefelblei in der Woulfischen Flasche gaben, als mit der chemisch reinen Salzsäure.

Da bekanntlich Wasserstoffgas in der erhöhten Temperatur die schwefelige Säure zerlegt, so war zu untersuchen, ob nicht vielleicht schon die Wärme, welche etwa Zink bei der Auflösung in der mit schwefeliger Säure verunreinigten Salzsäure entwickelt, im Stande sei, den Wasserstoff, der sich dabei entbindet, zur Zerlegung der schwefeligen Säure wirksam zu machen. Dieser Versuch gelang. Bei 5 Grammen Zink, welche aufgelöst wurden, entband sich eine Menge Schwefelwasserstoff, und der Absatz an Schwefelblei in der Woulfischen Flasche war sehr ansehnlich. Eben so setzte sich viel Schwefelblei ab, als man statt des Zinks Zinn auflöste und

dabei mittelst der Spirituslampe die Entbindungsflasche erwärmte *). Nunmehr war der Grund erforscht, weshalb die bei den Zerlegungen angewendete Säure so viel Schwefel ge-

*) Dass das Zink bei der Auflösung in flüssiger schwefeliger Säure, sobald dieselbe lebhaft ist, oder durch Wärme unterstützt wird, etwas Schwefelwasserstoffgas entwickelt, ist zwar schon bekannt, so wie es auch nicht unbekannt ist, dass sich das Zinn in flüssiger schwefeliger Säure unter Bildung von etwas schwarzem Schwefelzinn auflöst, indem dort das Zink das Wasser, hier das Zinn die schwefelige Säure zersetzt; allein jene Erscheinungen bieten sich doch nur bei der reinen flüssigen schwefeligen Säure dar, und können durch die Anwesenheit der Salzsäure, bei Anwendung einer nur mit schwefeliger Säure verunreinigten Salzsäure, leicht modificirt werden. Hinsichtlich des Zinkes ist freilich keine andere Erklärung einleuchtend, als die Wasserzersetzung durch das Metall in der erhitzten Auflösung. Aber bei der Auflösung des Zinns in der unreinen Salzsäure dürften wohl das sich bildende salzsaure Zinnoxydul und die schwefelige Säure sich wechselseitig in salzsaures Zinnoxyd und in Schwefelzinn umändern, von welchen das letztere von der im Uebermaass vorhandenen Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas wieder zerlegt wird (Girardin in Ann. de Chimie et Phys. LXI. 286). Eine ganz ähnliche Erklärungsweise ist zulässig und auch wohl wahrscheinlich, wenn Eisen statt des Zinns in der verunreinigten Salzsäure aufgelöst wird. Dabei bleibt es aber immer noch räthselhaft, warum die Schwefelwasserstoffgas-Entwickelung bei einer weniger concentrirten Salzsäure sparsamer, und bei einer noch stärkeren Verdünnung derselben gar nicht mehr erfolgt. Man könnte glauben, dass die sehr verdünnte Salzsäure die sich bildenden Schwefelmetalle nicht zu zersetzen im Stande sei; allein bei dem so sehr leicht zersetzbaren frisch gebildeten Schwefeleisen würde diess an sich ganz unwahrscheinlich sein, und ausserdem würde sich dann das Schwefelmetall in der Säure zu Boden setzen müssen, welches, nach Herrn Girardin, bei der Anwendung des Zinns nicht der Fall ist, weil eine ganz klare Auflösung ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas erfolgt. Es bleibt daher vorläufig nur die Annahme übrig, dass die verdünnte Salzsäure der wechselseitigen Zersetzung des salzsauren Metalloxyduls und der schwefeligen Säure hinderlich ist, und dass die concentrirte Salzsäure ein solches Hinderniss nicht darbietet, vielleicht weil sie kein Auflösungsmittel für das Schwefelwasserstoffgas ist. Dass übrigens die reine, d. h. die von schwefeliger Säure freie Salzsäure, gleiche Quantitäten Schwefelwasserstoffgas aus dem schwefelhaltigen Eisen entwickelt, sie mag im concentrirten oder in einem mit Wasser verdünnten Zustande angewendet werden, — wenigstens bis zu einer Verdünnung von

geben hatte, und es bedurfte der Wiederholung der Zerlegungen der Stahl- und Eisensorten auf Schwefel mittelst reiner Salzsäure, wozu man sich der oben erwähnten von 1,19 spec. Gew. bediente.

Es ist mir nicht bekannt, ob bei Schwefelgehalt-Bestimmungen der Metalle schon früher auf den wichtigen Umstand Rücksicht genommen worden ist, dass schwefelige Säure in Salzsäure, bei einer Temperatur, wie sie bei Metall-Auflösungen stattfindet, von dem sich entbindenden Wasserstoff zerlegt wird; wenigstens möchte aber der Irrthum, in welchen ich verfallen bin, dazu auffordern, vor den Metall-Untersuchungen auf Schwefel die Salzsäure mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas auf schwefelige Säure zu probiren und nur eine solche Salzsäure anzuwenden, welche, nachdem der Strom von Schwefelwasserstoff wenigstens 5 Minuten hindurch gegangen ist, nicht milchig wird.

Ein noch einfacheres Erkennungsmittel für die Verunreinigung der Salzsäure mit schwefeliger Säure bietet die Auflösung des Zinks in der Salzsäure dar, indem sich die geringste Beimischung von schwefeliger Säure sogleich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen giebt.

Es bleibt hier noch zu erwähnen, dass, wenn auch eine Säure von 1,16 spec. Gew., wegen ihrer Verunreinigung mit schwefeliger Säure, eine grosse Menge Schwefelblei giebt, sich stets weniger Schwefelwasserstoffgas entwickelt, je mehr sie mit Wasser verdünnt wird, und dass, wenn die Verdünnung etwa zu $\frac{1}{4}$ des Volumens stattgefunden hat, alle Schwefelwasserstoffgas-Entbindung aufhört, mithin kein Schwefelblei in der Woulfischen Flasche sich mehr absetzt.

Da nun gerade die concentrirteste Säure bei der Bereitung der Salzsäure zuerst übergeht, und die zuerst übergehende Säure mit schwefeliger Säure am stärksten verunreinigt ist; so erklärt es sich daraus, weshalb durch die Anwendung der zuletzt übergehenden verdünnteren Säuren, von einer und derselben Destillation, weniger Schwefel bei der Untersuchung der

1,1 spec. Gew. der Säure, denn bei einer noch stärkeren Verdünnung hält die wässerige Säure wirklich das Schwefelwasserstoffgas aufgelöst zurück, — haben mir meine Versuche ergeben.

Eisen- und Stahlarten aufgefunden werden kann, als die zuerst übergehende concentrirteste Salzsäure liefert, und dass in dem Wassergehalt der schwächeren Säure die Ursache keineswegs gesucht werden darf. Wenn daher in den Lehrbüchern der analytischen Chemie darauf gedrungen wird, zu der Untersuchung des Eisens auf Schwefel jederzeit die concentrirteste Salzsäure anzuwenden, so ist diese Vorschrift dahin zu erläutern, dass bei der Befolgung derselben auf die Verunreinigung mit schwefeliger Säure um so mehr Rücksicht genommen werden muss, in je concentrirterem Zustande die Säure angewendet wird.

Wenn auch die Schwefelmengen, welche bei der mit schwefeliger Säure verunreinigten Salzsäure erhalten werden, im Vergleich mit den bei der Anwendung von reiner Salzsäure von grösserem spec. Gewicht erhaltenen Schwefelmengen, sehr gross sind, so bedarf es doch keiner grossen Menge schwefeliger Säure in der Salzsäure, um diese Unterschiede zu veranlassen. Weil nämlich zu 5 Grammen Stahl oder Eisen etwa 30 Grammen Salzsäure angewendet wurden, und weil dabei etwa 1 Procent Schwefel in der Woulfischen Flasche im Zustande von Schwefelblei erhalten worden sind, so kommen beiläufig auf 100 Centigr. Salzsäure nur 0,055 Schwefel. Nimmt man auch an, dass die Säure noch dreimal so viel Metall hätte auflösen können, so würde doch die Schwefelmenge in der Säure nur 0,165 Procent betragen haben, woraus sich der Gehalt der Salzsäure an schwefeliger Säure etwa zu 0,19 Procent berechnet.

Je unangenehmer mir der Irrthum gewesen ist, in welchen ich durch Anwendung einer von schwefeliger Säure nicht ganz befreiten Salzsäure, hinsichtlich der Schwefelmengen in verschiedenen Eisen- und Stahlarten und des Einflusses des Schwefels auf die Festigkeit des Eisens und Stahls, verfallen bin; desto mehr habe ich es für meine Pflicht gehalten, mir von diesen Verhältnissen eine gründliche Ueberzeugung zu verschaffen. Ich habe mich daher nicht darauf beschränkt, die früher untersuchten Eisensorten noch einmal auf ihren Schwefelgehalt, durch die Anwendung einer ganz reinen und von aller Beimischung von schwefeliger Säure befreiten Salzsäure zu untersuchen; sondern ich habe auch controlirende Versu-

che durch Verpuffen derselben Eisensorte mit chemisch reinem Salpeter angestellt. Die zu einem feinen Pulver gebrachten Eisen- und Stahlsorten wurden portionenweise in fliessenden Salpeter gebracht und mit möglichster Sorgfalt verpufft. Die Operation ward in einem Platintiegel verrichtet und dieser in einer gewöhnlichen Probirtute einer starken Glühhitze ausgesetzt. Die verpuffte Masse ward demnächst ausgelaugt, mit Salzsäure schwach übersättigt und die Schwefelsäure und aus derselben der Schwefel quantitativ, in gewöhnlicher Art, durch salzsauren Baryt bestimmt. Auf diese Weise erhielt ich immer eine fast genaue Uebereinstimmung mit dem durch die Auflösung des Eisens und Stahls in Salzsäure u. s. f. aufgefundenen Schwefelgehalt.

Die hier folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt nun den berichtigten Gehalt der in Bd. 8. untersuchten Eisen- und Stahlarten an Schwefel, zugleich aber auch den Gehalt an Kupfer und an Silicium. Ein Strich (—) in der Tabelle bedeutet, dass kein Kupfer vorhanden war; Puncte (....) deuten an, dass auf den bezeichneten Bestandtheil keine Rücksicht genommen worden ist.

No.	Schwefel. Proc.	Silicium. Proc.	Kupfer. Proc.	Benennung.	Eigenschaften der probirten Stücke.
				A. Eisen.	
1	0,002	0,56	—	Eisen von einem Eisenhammer des Herrn Gottbil aus dem Saarbrücker Revier.	Verhielt sich beim Verarbeiten als ein sehr gutes Eisen, zeigte nirgends Risse auf den Kanten der geplätteten Schienen (Rippen) und bewies sich ohne Spur von Rothbruch. Die Rippen und ihre Kanten schälten sich silberweiss nach dem Löschen.

No.	Schwefel. Proc.	Silicium. Proc.	Kupfer. Proc.	Benennung.	Eigenschaften der probirten Stücke.
2	0,004	0,048	0,07	Eisen aus der Eifel.	Die Rippen und ihre Kanten silberweiss und glatt nach dem Löschen.
3	0,013	0,050	—	Englisches Puddlingeisen.	Gutes Eisen ohne Kantenbrüche und ohne Langrisse.
4	0,016	0,076	—	Eisen vom Halberger Hammer aus dem Saarbrück'schen.	Beim Verarbeiten des Probestückes zeigte sich kein Rothbruch. In der Gelbhitze geglättet und gelöscht, zeigten sich die Rippen silberweiss und ebenso ihre Kanten. Rothwarm geglättet, sah man auf einer Kante einige Risschen, die andere Kante war ganz glatt.
5	0,116	0,192	—	Höchst rothbrüchiges Eisen von Bonn gesendet. Nicht bekannt, von welcher Gegend.	Es liess sich nicht rothwarm schmieden, ohne jedesmal beim Umbiegen zu zerbrechen. Die Rippen, wenn sie in Gelbglühhitze gelöscht wurden, zeigten sich voller Kantenbrüche, aber die Kanten waren dabei silberweiss.
6	0,018	0,038	0,21	Puddlingeisen von der Alf bei Kochem.	Gutes Eisen ohne Kantenbrüche, zeigt aber beim Verarbeiten Langrisse und unterscheidet sich dadurch vom Pudd-

No.	Schwefel. Proc.	Silicium. Proc.	Kupfer. Proc.	Benennung.	Eigenschaften der probirten Stücke.
					lingeisen No. 3, welches übrigens kein Kupfer enthält.
7a	0,015	0,096	0,44	Siegensches	Kein eigentlicher Rothbruch beim Biegen und Verarbeiten. Die Kanten der Rippen nach dem Löschen bei Gelbhitze rauh und schwarz. Sie zeigen durch die Lupe kleine feine Risschen, in welchen geschmolzener Glühspan sitzt.
7b	0,027	. . .	...	Eisen.	
8	0,032	0,278	0,38	Eisen vom Harz aus schwerspathhaltigen Eisensteinen.	Die Rippen zeigten sich nach dem Plätten auf den Kanten rissig und aufgebrochen, obgleich dieses Eisen noch nicht so rothbrüchig war, dass es sich nicht hätte biegen lassen, ohne zu zerbrechen.
				B. Stahl.	
9	0,002	0,115	—	Rohstahl vom Erzberg bei Eisenerz in Steyermark.	Vorzüglich gut zu Sensen, höchst zäh und dabei hart. Die Rippen und ihre Kanten nach dem Löschen glatt und silberweiss.
10a	0,028	. . .	0,02	Brescianstahl aus der Paal bei Murau in Steyermark.	Zäh und hart. Berühmt wegen seiner vortrefflichen Eigenschaften. Die Rippen nach dem

No.	Schwefel. Proc.	Silicium. Proc.	Kupfer. Proc.	Benennung.	Eigenschaften der probirten Stücke.
					Plätten und Löschen glatt.
10b	. . .	. . .	1,19	Rohstahl von Murau.	Der Kupfergehalt von Herrn Grothe, Lehrer an der Gewerbschule in Hagen, angegeben. Der Stahl von Murau zeigt nach dem Plätten und Löschen blaugraue Kanten, jedoch in der Regel noch glatt ohne Risschen.
11	0,002	0,062	0,39	Stahl von Oberbunden, drei Stunden von Lohe.	Bei sehr wenig Schwefel und weniger Silicium als der Stahl vom Erzberg, dennoch weniger zäh bei gleichem Grad von Härte. Die Kanten der Rippen sehr rauh und schwarz.
12	0,008	0,163	0,27	Stahl von Lohe bei Siegen blos von Stahlberger Spatheisenstein.	Vortrefflicher Stahl, dem Brescian-Stahl gleich in der Härte, allein nicht so zäh, als der Stahl vom Erzberg, hinsichtlich dünner Lamellen wie die Sensen. Die Kanten der Rippen ziemlich glatt, aber schwarz.
13	0,011	0,144	0,40	Gewöhnlicher Loher Stahl von ⅔	Die Rippen auf den Kanten rauh und schwarz sowohl beim rohen als

No.	Schwefel. Proc.	Silicium Proc.	Kupfer. Proc.	Benennung.	Eigenschaften der probirten Stücke.
				Stahlberger u. 1/3 Grundener Rohstahleisen.	beim doppelt raffinirten Stahl, welcher letztere vor dem Plätten sich auf dem Bruche vom Brescian-Stahl nicht unterscheidet.
14	0,006	0,077	0,36	Stahl von Salchendorfer sehr manganhaltigem Brauneisenstein.	Gab einen sehr guten Stahl, allein auch hierbei waren die Kanten der Rippen nach dem zweimaligen Raffiniren noch rauh und schwarz, ob er gleich viel weniger Schwefel enthält als der Brescian-Stahl, dem er in der Güte nicht gleichkommt.

Dieser tabellarischen Uebersicht habe ich noch folgende Bemerkungen beizufügen:

Eisen.

Aus No. 1, 2 und 3 erhellet, dass bei einem Gehalt bis zu 0,56 Procent Silicium und von 0,002 bis 0,013 Procent Schwefel das Eisen noch keine Spur von Rothbruch zeigt, und dass 0,07 Procent Kupfer noch keinen merklichen Einfluss auf die Festigkeit des Eisens ausüben.

Aus No. 4 geht hervor, dass Eisen von 0,016 Procent Schwefel- und von 0,076 Silicium-Gehalt erst auf den Kanten der geplätteten Rippen eine schwache Neigung zum Rothbruch bekommt, und dass beim Verarbeiten dieses Eisens zu gewöhnlichen Fabricaten ein Rothbruch noch nirgends hervortritt.

No. 6 deutet darauf hin, dass Puddlingeisen bei einem Gehalt von 0,018 Procent Schwefel, von 0,38 Silicium und

von 0,21 Procent Kupfer Langrisse zeigt, welches bei Puddlingeisen No. 3 von fast gleichem Gehalte an Schwefel und Silicium, aber ohne Beimischung von Kupfer nicht der Fall ist.

Bei dem Eisen No. 7, welches 0,015 Procent Schwefel, 0,096 Silicium und 0,44 Procent Kupfer enthält, ist erst an den Kanten der Rippen oder im Grossen an den Kanten der Fassreifen eine Spur von Rothbruch zu erkennen. Besonders für Reifen ist dieses Eisen noch von grosser Festigkeit.

Nur in dünnen ausgestreckten Stücken, z. B. bei Blechen, zeigte es sich nicht so gut als kupferfreies Eisen. Obgleich also das Kupfer bekanntlich die Schweissbarkeit des Eisens vermindert, so kann das Eisen doch an $\frac{1}{3}$ Procent davon aufnehmen, ehe ein bedeutender Einfluss auf seine Festigkeit dadurch veranlasst wird.

Aus den Resultaten, welche die Untersuchung des Eisens No. 8 gegeben hat, ergiebt sich, dass Eisen von 0,032 Schwefel-, 0,278 Silicium- und 0,38 Kupfergehalt schon wirklich rothbrüchig ist.

Da nun das Kupfer, wie aus der vorigen Bemerkung erhellt, davon nicht die Ursache sein kann, weil Siegensches Eisen sogar bei 0,44 Procent Kupfer keinen Rothbruch zeigt, sondern nur Spuren an den Kanten zu erkennen giebt, so wird der Schwefel ohne Zweifel in der geringen Menge von 0,03 Procent schon hinreichen, die Schweissbarkeit des Eisens dermaassen zu vermindern, dass es wirkliche Kantenbrüche erhält. Dass der bedeutende Gehalt an Silicium von 0,278 Procent auch wohl eine Rolle hierbei spielen mag, ist sehr wahrscheinlich.

Aus der Analyse des Eisens No. 5 geht übrigens hervor, dass ein Schwefel-Gehalt von 0,116 Procent und ein Gehalt von 0,192 Procent Silicium vermögend sind, das Eisen in jeder Hinsicht unbrauchbar zu machen.

Aus dem Ganzen ergiebt sich, dass das Eisen über $\frac{1}{3}$ Procent Kupfer enthalten kann, ohne dass solches auf seine Festigkeit, wenigstens noch nicht bei Lamellen in der Stärke der Fassreifen, von Einfluss ist, wenn gleich deren Kanten rauh erscheinen.

Stahl.

Aus der Analyse des Stahls No. 10 ergiebt sich, dass

der Brescianstahl bedeutend mehr Schwefel als die inländischen Stahlsorten enthält, dass aber sein Kupfergehalt nur 0,02 Procent beträgt, während die inländischen Stahlarten darin von 0,27 bis 0,40 Procent variiren. Da nun dieser Brescianstahl dennoch in der Güte alle jene Stahlsorten übertrifft, und nur der Loher, aus den reinsten Stahlberger Erzen bereitet, ihn in manchen Waaren-Artikeln erreichen mag, so leidet es keinen Zweifel, dass der Kupfergehalt des inländischen Stahls die Ursache der geringeren Güte sein muss. Diess ergiebt sich aus dem Verhalten der Stahlarten beim Plätten, indem bei den inländischen Stahlarten, ohne alle Ausnahme, die Kanten der Rippen, selbst bei dem zweimal raffinirten Stahl, rauh und schwarz werden, und auch bei dem sogenannten Mittelköhrstahl, welcher bekanntlich dem Eisen schon näher steht, dieses Rauhwerden stattfindet, wogegen beim Brescianstahl die Kanten glatt erscheinen, rauhe schwarze Kanten aber ein Zeichen verminderter Festigkeit sind, wo es auf ganz dünne Lamellen, z. B. bei der Sensenbereitung, ankommt, obgleich bei grösserer Dicke eine Verminderung der Festigkeit häufig noch nicht merklich wird.

Vergleicht man die inländischen Stahlsorten unter sich, so steht der Loher Stahl aus reinen Stahlberger Erzen allen anderen vor, und seine Güte wird geringer, je nachdem mehr oder weniger anderes kupferreiches Rohstahleisen dazu genommen wird.

Diess ergiebt sich aus der genauen Prüfung des Stahls durch einen erfahrenen Stahl-Fabricanten, Herrn Luhn in Remscheid, der den Stahl No. 12 als den besten anerkennt, den er von Lohe bezogen hat.

Der Rohstahl von Murau No. 10 b hat zwar einen Gehalt von 0,19 Procent Kupfer, aber auch dieser Rohstahl wird für sich in Steyermark nicht zu Sensen gebraucht, sondern es werden die Flossen zur Hälfte mit Vordernberger Flossen (vom Erzberge) versetzt, die ganz frei von Kupfer sind.

Der Vordernberger Rohstahl vom Erzberg No. 9, der bei St. Gallen bereitet wird, enthält nur äusserst wenig Schwefel und gar kein Kupfer, und dieser Stahl ist für Sensen ganz vorzüglich geeignet. Er besitzt eine grosse Härte und dabei eine ausserordentliche Zähigkeit. Soll Loher Stahl eine glei-

che Zähigkeit erhalten, so muss er minder reich an Kohle und dem Eisen mehr genähert werden. Dann aber ist er nicht so hart als der Sensenstahl. Aber auch wenn er zähe ist, hat er in so dünnen Lamellen, wie sie zur Sensen-Fabrication angewendet werden, nicht mehr die erforderliche Haltbarkeit; denn unter dem Klöpperhammer springen die Sensen von Loher Mittelköhr, während sich die Sensen von Vordernberger Edelstahl sämmtlich gut erhalten.

Ebenfalls springen die Sensen vom Stahl No. 14, der, wie der Vordernberger, sehr wenig Schwefel, aber über $\frac{1}{3}$ Procent Kupfer enthält.

Die Hauptresultate, welche aus dieser Untersuchung hervorgehen, bestehen darin:

1) Alle Eisen- und Stahlsorten, welche frei von Kupfer sind, schälen sich nach dem Plätten silberweiss auf den Kanten der Rippen, während die Kanten bei kupferhaltigen Rippen von 0,27 bis 0,40 Procent Kupfergehalt alle schwarz und rauh erscheinen.
2) Ein Schwefelgehalt von 0,116 Procent (verbunden mit einem Gehalt an Silicium von 0,192 Procent) ohne Kupfergehalt, giebt schon ein ganz unbrauchbares, rothbrüchiges Eisen.
3) Bei einem Schwefelgehalt von 0,015 Procent und einem Gehalt von 0,44 Procent Kupfer, zeigen sich erst Spuren von Rothbruch.
4) Bei einem gleich bleibenden Schwefelgehalt des Eisens dürfte daher der Kupfergehalt ansehnlich zunehmen müssen, um das Eisen eigentlich rothbrüchig zu machen. Ein bis 0,1 Procent zunehmender Schwefelgehalt ist für die Haltbarkeit des Eisens und Stahls ungleich nachtheiliger, als die Zunahme des Kupfergehalts bis vielleicht zu $\frac{3}{4}$ Procent und darüber.

Zur geognostischen und mineralogischen Chemie.

I.

Untersuchung des Nauheimer Mineralwassers.

Von

Dr. R. Bunsen.

Unter den bromhaltigen Kochsalzquellen hat die Nauheimer in neuerer Zeit einen bedeutenden Ruf erlangt. Sie zeichnet sich vor den meisten anderen durch die hohe Temperatur, mit der sie bei einem ausgezeichneten Reichthum an freier Kohlensäure zu Tage kommt, eben so sehr aus als durch das günstige Verhältniss derjenigen Bestandtheile, von welchen die pharmakodynamischen Eigenschaften dieser Mineralwässer besonders abhängen.

Bei dem beständig zunehmenden Besuche dieser Quelle und den sich fast täglich mehrenden Erfahrungen über ihre ausgezeichneten Wirkungen, war der Mangel einer sorgfältigen Analyse derselben besonders fühlbar. Churfürstliche Ober-Berg- und Salzwerks-Direction hat sich daher veranlasst gefunden, mir eine Untersuchung derselben zu übertragen, deren Resultate in der nachstehenden Arbeit enthalten sind.

Was die bei der Analyse der Mineralwässer fast allgemein befolgten Methoden betrifft, so ist man bisher gewöhnlich von dem Grundsatze ausgegangen, die Existenz aller derjenigen Salze darin anzunehmen, welche sich durch verschiedene Auflösungsmittel aus dem durch Abdampfen gewonnenen Rückstande ausziehen lassen. In dieser Ansicht liegt unstreitig der Grund, warum die Resultate der Untersuchungen verschiedener, ja oft ein und desselben Mineralwassers fast eben so grosse Verschiedenheit darbieten, als die analytischen Methoden, welche man bei der Trennung der Bestandtheile dabei befolgt, indem nicht nur das Verhältniss der erhaltenen Salzmengen, sondern auch die Zahl und Beschaffenheit der gefundenen Salze

von den Auflösungsmitteln abhängig ist, welche man bei ihrer Scheidung anwandte. So würde man z. B. in einem Salzgemenge von Chlormagnesium und schwefelsaurem Natron bald dieses letztere Salz, bald aber auch an dessen Stelle schwefelsaure Magnesia auffinden, je nachdem man dasselbe mit einem Auflösungsmittel extrahirte, in welchem entweder das eine oder andere Salz mehr auflöslich wäre. Bei dieser Unsicherheit ist es leider unmöglich, die Untersuchungen verschiedener Mineralwässer mit einander zu vergleichen und über den relativen Werth und die Anwendbarkeit derselben ein Urtheil zu fällen. Versucht man es, directe Beweise aufzustellen für das Vorhandensein gewisser Salze in einem Gemenge verschiedener Basen und Säuren, so wird man sehr bald zu der Ueberzeugung geführt, dass dieses eben so unmöglich ist, als die Feststellung eines positiven Unterschiedes zwischen aufgelösten Chlorverbindungen und chlorwasserstoffsauren Salzen. Der erwähnte Uebelstand würde indessen verschwinden, wenn man die Gruppirung der einzelnen Säuren und Basen nach einem Principe bewerkstelligen könnte, welches von gewissen Charakteren der sämmtlichen, in der Auflösung denkbaren Salze selbst hergenommen, und daher von der befolgten analytischen Methode völlig unabhängig sein würde. Einem solchen Principe wird aber unstreitig vollkommen Genüge geleistet, wenn man diejenigen Verbindungen im Wasser als existirend annimmt, welche sich bei der freiwilligen Verdunstung desselben der Reihe nach ausscheiden würden. Befolgt man, wie es bei der nachstehenden Untersuchung geschehen ist, diesen Grundsatz, welcher zugleich bei der Benutzung der Mineralwässer zu technischen und medicinischen Zwecken die vortheilhafteste Anwendung gestattet, so fällt alle Unbestimmtheit, welche die befolgte analytische Methode in das Resultat der Untersuchung bringen könnte, von selbst hinweg, und die Mineralwässer gestatten eine genaue Vergleichung unter einander, und eine schärfer geschiedene Classification nach ihrem pharmakodynamischen Verhalten. Nach der Feststellung dieses Principes bedarf der bei der nachstehenden Arbeit eingeschlagene Weg der Untersuchung, welcher im Wesentlichen mit dem von C. Himly bei der Zerlegung des Godelsheimer Wassers befolgten übereinstimmt, keiner specielleren Erläuterung.

Da sich in den mir zur Analyse übersandten, unter den erforderlichen Vorsichtsmaassregeln gefüllten und wohl verschlossenen Flaschen dessenungeachtet der Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat am Boden ausgeschieden hatte, so wurde bei der Bestimmung der übrigen Bestandtheile auf diese Körper keine Rücksicht weiter genommen, sondern die Versuche mit einzelnen Portionen des vorsichtig decantirten Mineralwassers angestellt. Was ferner die Bestimmung der zweifach kohlensauren Salze anlangt, so könnte es auffallend erscheinen, dass unter denselben keine zweifach kohlensaure Magnesia angegeben worden, welche man bisher als einen constanten Begleiter des zweifach kohlensauren Kalkes in fast allen mit Sorgfalt ausgeführten Mineralwasseranalysen aufgeführt findet. Ich habe mich, in Uebereinstimmung mit den von C. Himly angestellten Beobachtungen, durch Versuche überzeugt, dass dieser Talkerdegehalt in den meisten, vielleicht in allen Mineralwassern fehlt und nur als ein Zersetzungsproduct von chlorwasserstoffsaurer Magnesia zu betrachten ist, welche beim Kochen selbst in sehr verdünnten Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure und Talkerde zerlegt wird. Dampft man das Mineralwasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure zwischen 0 und 10° ab, so enthält der Rückstand keine Spur von kohlensaurer Talkerde.

Das bei der Analyse erhaltene Eisenoxyd lieferte bei der Behandlung mit Kalihydrat bedeutende Spuren von Thonerde. Da indessen Chloraluminium und andere Thonerdesalze vollständig durch zweifach kohlensauren Kalk niedergeschlagen werden, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe, so ist mit Grund anzunehmen, dass dieser Thonerdegehalt von den zur Aufbewahrung des Wassers benutzten Gefässen, oder von mechanischen Beimengungen herrührt. Ich habe daher auch Anstand genommen, diese Thonerde, welche man in vielen Mineralwasseranalysen aufgeführt findet, als zu den Bestandtheilen des Wassers gehörend anzusehen. Ob es mit der darin gefundenen Kieselsäure eine ähnliche Bewandtniss hat, wage ich nicht zu entscheiden. Obgleich die Kohlensäurebestimmung in den Mineralwässern nur dann mit vollkommener Genauigkeit ausgeführt werden kann, wenn man die Untersuchung unmittelbar an der Quelle selbst anstellen kann, so

glaube ich doch, dass die aufgefundene Menge sich nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt. Die heftige Kohlensäureentwickelung, welche in der Quelle selbst stattfindet, scheint zwar für einen bedeutenderen Gehalt zu sprechen. Die grosse Menge der aufgelösten Salze aber und die verhältnissmässig hohe Temperatur, mit der die Quelle zu Tage kommt, muss den Absorptionscoëfficienten des Wassers gegen die Kohlensäure bedeutend vermindern.

Die Untersuchung des Mineralwassers aus dem Bohrloche No. 1, dessen specifisches Gewicht bei 5° 1,0026 betrug, ergab folgende Resultate:

A. 52,13 Grammen in einer Platinschale im Wasserbade verdampft, hinterliessen 1,5274 Gr. Rückstand, welches 2,929% festen Bestandtheilen entspricht. Bei Wiederholung des Versuches mit 104,175 Gr. wurden 3,128 Gr. oder 3,001% Rückstand erhalten. Die Differenz zwischen diesen beiden Versuchen rührt daher, dass beim Abdampfen eine unbestimmte Menge Chlormagnesium zersetzt wird, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht.

B. Um zunächst den gesammten Kalkgehalt zu ermitteln, wurden 203,86 Gr. mit Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure versetzt und dann durch Ammoniak gefällt. Der erhaltene kohlensaure Kalk wog 0,676 Gr. und entspricht 0,89111 Gr. wasserfreiem schwefelsaurem Kalk, oder 0,3225% kohlensaurem Kalk.

C. 203,86 Gr. im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampft, lieferten beim Wiederauflösen 0,3204 Gr. kohlensauren Kalk und Gips. Der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Chlorbaryum gefällt, gab 0,0177 Gr. schwefelsauren Baryt, welche 0,0104 Gr. wasserfreiem schwefelsaurem Kalke entsprechen. Nach Abzug dieser bleiben 0,318 Gr. oder 0,1560% kohlensaurer Kalk, welche 0,22417% zweifach kohlensaurem Kalke entsprechen.

D. Die gesammte Menge des im Mineralwasser enthaltenen Kalkes betrug nach Versuch B. 0,32252%. Zieht man die im Versuch C. gefundene Menge des als Bicarbonat im Wasser enthaltenen einfach kohlensauren Kalkes (0,1560) von dieser gesammten Kalkmenge ab, so bleiben 0,16652% kohlensaurer Kalk, welche 0,19399% Chlorcalcium entsprechen.

E. 208,38 Gr. mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Chlorbaryum gefällt, gaben 0,0275 Gr. schwefelsauren Baryt, welcher 0,0076% Gips entspricht.

F. 203,86 Gr. mit Salmiak versetzt und durch oxalsaures Ammoniak von Kalk befreit, lieferten bei der Fällung durch phosphorsaures Natron und Ammoniak 0,072 Gr. phosphorsaure Talkerde, welche 0,07652 Gr. schwefelsaurer Magnesia oder 0,03012% Chlormagnesium entsprechen.

G. 101,93 Gr. bis zur staubigen Trockenheit verdampft, durch Alkohol wiederholt extrahirt, mit Platinsolution versetzt, lieferten beim Abrauchen und Wiederauflösen in Alkohol 0,0967 Gr. Chlorplatinkalium, welche 0,029% Chlorkalium entsprechen.

H. 26,8347 Gr. mit reiner Salpetersäure versetzt und durch Silbersolution gefällt, lieferten 1,782 Gr. Chlorsilber und 0,038 Gr. beim Verbrennen des Filters reducirtes Silber. Nach diesem Versuche müssten 1,685% Chlor im Wasser enthalten sein. Der Gehalt an Chlor aber, das in 100 Theilen Wasser verbunden ist mit

Calcium, nämlich	0,122903,
Kalium, nämlich	0,013760,
Magnesium, nämlich	0,021880,
Natron, nämlich	1,535390,
beträgt im Ganzen	1,69396

und ist mithin hinlänglich genau mit dem directen Versuche übereinstimmend, wodurch zugleich die Richtigkeit der Basenbestimmungen bewiesen ist.

I. 205,86 Gr. wurden mit Schwefelsäure versetzt, in einem Platintiegel über einer kleinen Spiritusflamme verdampft und dann bis zur strengsten Weissgluth erhitzt. Die erhaltenen schwefelsauren Salze wogen 7,31 Gr. Zieht man von diesen die übrigen schwefelsauren Salze ab, nämlich

schwefelsaures Kali	= 0,03458
schwefelsauren Kalk	= 0,89111
schwefelsaure Magnesia	= 0,07652
zusammen	1,0022,

so bleiben 6,3078 Gr. schwefelsaures Natron, welches 5,187 Gr. oder 2,5444% Chlornatrium entspricht.

K. 52,13 Gr. mit Salzsäure verdampft und wieder in verdünnter Säure aufgelöst, hinterliessen 0,001 Gr. Kieselerde, welche 0,0019% entsprechen.

L. Um die Kohlensäure zu bestimmen, wurden 208,37 Gr. mit einer Auflösung von Salmiak, Ammoniak und Chlorcalcium versetzt und dann schnell gekocht und filtrirt. Der erhaltene kohlensaure Kalk wog 0,7685 Gr. und entspricht 0,33589 Gr. oder 0,16120% Kohlensäure.

M. Zur Bestimmung des Eisen- und Mangangehalts wurde der Inhalt einer ganzen Flasche zu 778,5 Gr. sammt dem darin abgesetzten Niederschlage mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch zweifach kohlensaures Natron gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd wog 0,0396 Gr. und entspricht 0,00984% kohlensaurem Eisenoxydul. Diese enthalten 0,01307 Kohlensäure. Die filtrirte Flüssigkeit gab, durch ein Gemenge von unterchlorigsaurem und zweifach kohlensaurem Natron gefällt, 0,0057 Gr. Manganoxyd, welches 0,00109% kohlensaurem Manganoxydul entspricht. Diese enthalten 0,0064 Kohlensäure.

N. Die beim Versuch C. gefundene Menge zweifach kohlensauren Kalkes (0,22417%) enthält 0,10831 Kohlensäure, das Eisen-, Mangan- und Kalksalz aber zusammen 0,1278, wovon 0,0639 halb gebundene Kohlensäure ausmachen. Zieht man die ganz und halb gebundene Kohlensäure von der gefundenen Gesammtmenge ab, so erhält man für die freie Kohlensäure 0,0334%.

O. Da die Zusammensetzung des Wassers aus den Bohrlöchern No. I. und II. qualitativ und auch quantitativ fast völlig übereinstimmt, so habe ich die Brombestimmung nur bei einem dieser Wässer für nöthig gehalten und verweise deshalb auf die nachfolgende Analyse. Jodverbindungen, so wie Fluorverbindungen und phosphorsaure Salze habe ich nicht darin entdecken können. Dahingegen findet sich eine namhafte Quantität eines organischen Stoffes darin, der sich beim Glühen des Rückstandes durch eine Schwärzung desselben und einen empyreumatischen Geruch zu erkennen giebt.

Die Untersuchung des Wassers aus dem Bohrloch No. II. ergab, wie aus den nachstehenden Angaben ersichtlich ist, fast genau dasselbe Resultat, wie die vorhergehende. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beide Wässer derselben Quelle

ihren Ursprung verdanken, die, mit einer verschiedenen Menge süssen Wassers gemischt, an jenen beiden Puncten zu Tage kommt.

1) Um zunächst den Gehalt an festen Bestandtheilen in diesem Wasser zu ermitteln, wurden 203,86 Gr. im Wasserbade bei 75° abgedampft. Der Rückstand wog 6,600 Gr. und entspricht 3,237% festen Bestandtheilen.

2) 203,86 Gr. mit Salzsäure versetzt und durch Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,022 Gr. schwefelsauren Baryt, welcher 0,006286% Gips entspricht.

3) Eine gleiche Quantität Wasser bei einer möglichst niedrigen Temperatur zur angehenden Trockenheit verdampft, hinterliess 0,313 Gr. kohlensauren Kalk und Gips.

a. Der erhaltene Niederschlag wurde zur Bestimmung des darin enthaltenen Gipses in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wog 0,010 Gr. und entspricht 0,0058 Gr. Gips in dem Niederschlage.

b. Die Flüssigkeit a. wurde mit Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, durch oxalsaures Ammoniak bei Ammoniaküberschuss gefällt, eingedampft und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag betrug nur 0,002 Gr.

4) Die Flüssigkeit, aus der der Gips und kohlensaure Kalk durch Abdampfen geschieden war, enthielt noch 0,381 Gr. durch oxalsaures Ammoniak bestimmten kohlensauren Kalk. Zur Controle wurde der gesammte Kalkgehalt des Wassers durch oxalsaures Ammoniak in 100 Gr. Wasser zu 0,3416 Gr. ermittelt. Berechnet man denselben aus den Versuchen in 3), so ergiebt er sich sehr übereinstimmend zu 0,3400 Gr.

5) 203,86 Gr. des Mineralwassers, durch oxalsaures Ammoniak vom Kalke befreit, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt, gaben 0,0694 geglühte phosphorsaure Talkerde, welche 0,05921% Chlormagnesium entspricht.

6) Um den Kohlensäuregehalt zu ermitteln, wurden 203,86 Gr. durch ein Gemenge von Chlorcalcium, Salmiak und Ammoniak gefällt und nach dem Kochen schnell filtrirt. Die erhaltenen 1,0197 Gr. kohlensaurer Kalk entsprechen 0,2187% Kohlensäure.

7) 36,989 Gr. des Wassers, mit Salpetersäure versetzt und durch Silbersolution gefällt, lieferten 2,493 Gr. Chlorsilber. Das an einem Platindrathe verbrannte Filter gab ausserdem noch 0,037 reducirtes Silber. Der Chlorgehalt des Wassers beträgt daher insgesammt 1,6943%.

8) 203,86 Gr. mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, abgeraucht und wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, hinterliessen 0,0046 Kieselerde.

9) 101,93 Gr. wurden mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur völligen Trockenheit verdampft und dreimal mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Flüssigkeit lieferte, mit Chlorplatin behandelt, 0,13 Gr. Chlorplatinkalium, welche 0,03897% Chlorkalium entsprechen.

10) Da der Eisenoxydul- und Manganoxydulgehalt des Wassers sich in den Flaschen als Eisenoxyd- und Manganoxydhydrat bereits abgesetzt hatte, so wurde der Gesammtinhalt einer Flasche, welcher 778,5 Gr. betrug, zur Bestimmung jener Bestandtheile verwandt. Aus der sauren, mit der Auflösung des in der Flasche befindlichen Bodensatzes vereinigten Flüssigkeit wurde durch zweifach kohlensaures Natron 0,044 Gr. Eisenoxyd, und auf ferneren Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und doppelt kohlensaurem Natron noch 0,006 Manganoxyd erhalten, welche 0,10937% zweifach kohlensaurem Eisenoxydul und 0,00115% zweifach kohlensaurem Manganoxydul entsprechen.

11) Zur Kochsalzbestimmung wurden 203,86 Gr. mit chemisch reiner Schwefelsäure versetzt und in einem Filtrirglase vorsichtig abgedampft. Die beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte Masse wurde, nebst der am Glase haftenden abgespülten Masse, in einen Platintiegel gebracht, dessen Temperatur allmählig während 48 Stunden über einer kleinen Spiritusflamme bis zur Rothglühhitze gesteigert wurde. Der Tiegel, welcher darauf in einem Thontiegel der strengsten Weissglühhitze ausgesetzt wurde, bis er nichts mehr am Gewicht verlor, enthielt 7,3797 Gr. schwefelsaure Salze, welche für 100 Mineralwasser 3,6200 entsprechen.

Berechnet man den 100 Theilen Wasser entsprechenden Talkerde-, Kalkerde- und Kaligehalt als einfach schwefelsaure Salze, nämlich:

schwefelsauren Kalk	0,4636,
schwefelsaure Magnesia	0,0757,
schwefelsaures Kali	0,0456,
also zusammen	0,5849,

und zieht diese sammt der Kieselerde von den gefundenen 3,6200 Gr. ab, so erhält man 3,0329 schwefelsaures Natron, welches 2,494% Kochsalz entspricht.

12) Zur Controle lässt sich der gesammte Chlorgehalt der aufgefundenen Basen, nämlich

im Chlorkalium	0,02849,
im Chlormagnesium	0,04360,
im Chlorcalcium	0,13095,
im Chlornatrium	1,50497,
mithin im Ganzen	1,70801,

mit dem direct zu 1,6943 Gr. gefundenen vergleichen, wodurch sich nur eine Differenz von 0,013 Gr., also eine sehr genügende Uebereinstimmung ergiebt.

13) Zur Brombestimmung wurden 14,393 Gr. Wasser mit Kalkerde versetzt, um das leicht zersetzbare etwaige Brommagnesium in Bromcalcium umzuändern, und dann zu einem geringen Volumen verdampft, indem die ausgeschiedenen Salze nach und nach von der Auflösung getrennt wurden. Die erhaltene Mutterlauge, durch einen Strom Chlorgas zersetzt und mit Schwefeläther extrahirt, lieferte eine Flüssigkeit, die, mit Kali versetzt, abgedampft, geglüht und wieder aufgelöst, 10,7663 Gr. Chlor- und Bromsilber lieferte. Um in diesen den Gehalt an Bromsilber zu bestimmen, wurden 5,3832 Gr. des geschmolzenen Niederschlages in einem Strome Chlorgas geglüht, wodurch das Gewicht des Niederschlages auf 5,265 Gr. vermindert wurde. Nennt man nun das Gewicht der Fällung vor dem Glühen in Chlorgas a und nach demselben b, die unbekannte Menge des Bromsilbers x, die des Chlorsilbers y, das Atomgewicht des ersteren c, das des letzteren d, so findet man das Gewicht des Bromsilbers aus der leicht zu entwickelnden Gleichung:

$$\frac{c\,(a-b)}{c-d} = x$$

und zwar in diesem Falle zu 1,028 Gr., 0,004% Bromnatrium entsprechend.

Aus der Zusammenstellung dieser Versuche ergiebt sich als Resultat, dass 10000 Theile des Wassers aus dem Bohrloch No. 1 an festen und gasförmigen Bestandtheilen enthalten:

zweifach kohlensauren Kalk	22,417
zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,984
zweifach kohlensaures Manganoxydul	0,109
wasserfreien schwefelsauren Kalk	0,760
Chlornatrium	254,440
Chlorkalium	2,900
Chlormagnesium	3,012
Chlorcalcium	19,399
Bromnatrium	0,400
Kieselerde	0,190
Spur organischer Stoffe	0,000
	304,611

Die freie Kohlensäure in einem Litre bei 0° und 0,76 M. beträgt 169,15 C. C. In einem preussischen Civilpfunde sind daher enthalten:

zweifach kohlensaurer Kalk	17,210	Gran
zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,755	„
zweifach kohlensaures Manganoxydul	0,084	„
wasserfreier schwefelsaurer Kalk	0,584	„
Chlornatrium	195,410	„
Chlorkalium	2,227	„
Chlormagnesium	2,313	„
Chlorcalcium	14,899	„
Bromnatrium	0,307	„
Kieselerde	0,146	„
Spur organischer Stoffe	0,000	„
	233,935	Gran.

Das Wasser aus dem Bohrloch No. II, dessen specifisches Gewicht ebenfalls 1,0026 beträgt, besteht in 10000 Theilen aus folgenden Stoffen:

zweifach kohlensaurem Kalk	21,63
zweifach kohlensaurem Eisenoxydul	1,09
zweifach kohlensaurem Manganoxydul	0,12
wasserfreiem schwefelsaurem Kalk	0,63
Chlornatrium	249,40

Chlorkalium	3,90
Chlormagnesium	5,99
Chlorcalcium	20,64
Bromnatrium	0,40
Kieselerde	0,20
Spur organischer Stoffe	0,00
freie Kohlensäure	8,03
	312,05.

In einem Pfunde dieses Wassers sind mithin enthalten:

Zweifach kohlensaurer Kalk	16,63	Gran
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,84	„
„ kohlensaures Manganoxydul	0,09	„
Schwefelsaurer Kalk	0,48	„
Chlornatrium	191,54	„
Chorkalium	2,99	„
Chlormagnesium	4,60	„
Chlorcalcium	15,85	„
Bromnatrium	0,31	„
Kieselerde	0,17	„
Spur organischer Stoffe	0,00	„
	233,50	Gran.

Der Gehalt an freier Kohlensäure in einem Pfunde beläuft sich auf 10,6 Kubikzoll bei 0° und 0,76 M. B.

II.

Analyse fossiler Knochen von Schwebheim bei Schweinfurt.

Vom

Freiherrn E. v. Bibra.

Diese Knochen kommen in einigen Steinbrüchen vor, in welchen Keuperkalk zum Behufe des Bauens gebrochen wird. Die Formation des Keuperkalks scheint von unserer Gegend aus, mit wenigen Unterbrechungen von Muschelkalk, sich fast bis Würzburg, 8 Stunden von Schwebheim, zu erstrecken, und ist an den meisten Stellen durch eine Unzahl kleiner Muschelversteinerungen und Abdrücke charakterisirt, welche zur Familie der Acephalen und zum Geschlechte Cardita zu gehören schei-

nen. Von Pflanzenformen konnte ich bis jetzt weniges entdekken. Aufgefundene Spuren erinnern an die Form der Calamiten. Häufiger finden sich fossile Knochen, deren Bestimmung ich jedoch nicht wage; sie gehörten indessen wahrscheinlich Säugethieren an. Sie kommen in ziemlich verschiedener Grösse vor, von einigen Linien bis zu einigen Zollen Durchmesser. Rückenwirbel wurden, jedoch selten, gefunden, häufiger sind Rippen und Exemplare, welche Schenkelbeine gewesen zu sein scheinen. Die Keuperformation hat meist ein bis zwei Lachter Mächtigkeit und ist gewöhnlich mit fruchtbarer Dammerde bedeckt, welche die Oberfläche des Bodens bildet, öfters aber auch befindet sich eine ziemlich mächtige Schicht angeschwemmten Sandes oder Gips zwischen dem Kalklager und dem fruchtbaren Boden. So oft ich Gelegenheit hatte, die Lagerung dieser Schichten zu beobachten, fand ich stets den Keuperkalk auf Muschelkalk aufsitzen. Die Mächtigkeit dieser Lager ist mir nicht bekannt, sie ist indessen auf jeden Fall fast überall stärker als jene des Keupers. In diesem Muschelkalke finden sich nebst allen ihn bezeichnenden Thierformen hauptsächlich Ammoniten in bedeutender Anzahl. Die in Rede stehenden Knochen kommen fast jedesmal in der untersten Schicht des Keuperkalks, wo derselbe auf dem Muschelkalk aufliegt, vor, so dass sie fast die Mittelgrenze zwischen beiden Formationen zu bilden scheinen. Besonders ist diess bei den grösseren der Fall, während kleinere wohl weiter oben vorkommen. Haben sie sich durch ihr grösseres Gewicht wohl durch die noch flüssige Masse des Keupers auf die bereits feste des Muschelkalkes gesenkt? Oder gehörten sie einer früheren Species an?

Die Farbe dieser Knochen ist grau, graubraun, zuweilen braun. Im Gesteine kommen sie sehr wohl erhalten vor, splittern aber sehr leicht und zerbröckeln sich, weshalb es sehr schwierig ist, sie aus ihrer Grundlage zu nehmen, oder selbst nur das Stück, auf welchem sie aufsitzen, einigermaassen zu formen.

Ich verwendete mehrere Bruchstücke zur Analyse, wobei ich zu finden glaubte, dass den Eisen-, Mangan- und Talkerde-Gehalt ausgenommen, die anderen Bestandtheile zwar qualitativ dieselben sind, allein bei den verschiedenen Exemplaren quantitativ ziemlich variiren. Eben so ist das specifische Gewicht

veränderlich, und diess schon aus dem Grunde, weil mehrere im Innern deutliche zellige Structur zeigen. Bei verschiedenen Versuchen fand ich das specif. Gewicht von 1,600 bis 1,480.

Fein gepulvert und geschlämmt lösen sie sich leicht und unter Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, allein diese Lösung war nie ganz klar. Es ward daher das Pulver mit kohlensaurem Kali im Platintiegel geschmolzen, und dann die Masse mit Wasser und einiger Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die wieder zur Trockne abgedampfte, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete und später mit Wasser gelöste Masse liess Kieselerde in Flocken zurück. Die jetzt in verschiedene Parcellen getheilte Flüssigkeit ward mit Reagentien geprüft und folgende Reactionen bemerkt. Ammoniak brachte in der Flüssigkeit sogleich einen voluminösen Niederschlag von Thonerde hervor. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit ward mit kleesaurem Ammoniak versetzt und lieferte einen Niederschlag, welcher nach dem Filtriren und Glühen sich als kohlensaurer Kalk verhielt. Die von der Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron Spuren von Talkerde.

Eine zweite Abtheilung der Probeflüssigkeit ward, nach Abscheidung der Thonerde durch Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch ein Niederschlag von röthlicher Farbe entstand, welcher nach dessen vollständiger Abscheidung filtrirt, in Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst und mit kohlensaurem Kali behandelt wurde. Der so erhaltene Niederschlag verhielt sich vor dem Löthrohr als Mangan.

Die Probeflüssigkeit, mit Chlorbaryum behandelt, gab einen Niederschlag, welcher auf Schwefelsäure bezogen wurde. Als dieser Niederschlag filtrirt, gewaschen, geglüht und gewogen, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, ward er zum grossen Theil wieder aufgelöst, wie sich aus nachherigem Wägen ergab. Es war demnach allerdings schwefelsaurer Baryt gefällt worden, jedoch musste der in Chlorwasserstoffsäure lösliche Theil des Niederschlages aus einem anderen Körper bestehen. Als das Steinpulver mit Säure übergossen ward, wurde entweichende Kohlensäure sichtbar. Wurde Schwefelsäure angewendet und die Masse im Platintiegel erhitzt, so ward durch stechende Dämpfe, so wie durch die Aetzung einer

über dem Tiegel angebrachten Glasplatte deutlich die Anwesenheit von Fluor dargethan. Durch längre Digestion in Salpetersäure konnte das Steinpulver zwar nicht ganz klar gelöst werden, und die Auflösung blieb immer etwas trübe, wenn auch sehr wenig; ich hielt indessen das Unlösliche für Kieselerde und mithin die salpetersaure Lösung für tauglich, die Reaction auf Phosphorsäure, welche ich in dem Fossile vermuthete, vorzunehmen. Bis zum sehr schwachen Vorherrschen der Säure mit Ammoniak versetzt, und sodann mit salpetersaurem Silber behandelt, zeigte sich keine Spur eines Niederschlages, der auf Phosphorsäure bezogen werden konnte. Eben so zeigten andere Versuche die Abwesenheit dieser Säure. Weitere, in der Absicht angestellte Versuche, die Anwesenheit noch mehrerer Körper in dem Fossile nachzuweisen, blieben ohne Erfolg, weshalb sie hier nicht erwähnt werden. Es war also durch die qualitative Probe in den fossilen Knochen gefunden worden:

Schwefelsäure
Kohlensäure
Kieselerde
Fluor
Thonerde
Kalkerde
Talkerde
Mangan.

Bei der quantitativen Analyse wurde der Weg eingeschlagen, dass die Menge von einem Gramme des feinen Steinpulvers im Platiatingel mit Schwefelsäure übergossen und sehr vorsichtig, um das Spritzen zu verhindern, so lange erwärmt wurde, bis keine Fluorwasserstoffsäure mehr entwich. Zuletzt wurde die Hitze verstärkt, um die überschüssige Schwefelsäure auszutreiben. Die in der Verbindung enthaltenen Erden, als Thonerde, Kalkerde, Talkerde, so wie das Manganoxydul, blieben nun als schwefelsaure zurück, und nachdem diese schwefelsauren Salze quantitativ untersucht waren, gab der Verlust den Gehalt des Fluors an. Die Kieselerde, Kohlen- und Schwefelsäure wurden eigens untersucht.

Nach dem Glühen der mit Schwefelsäure befeuchteten Substanz wurde dieselbe mit dem 4fachen Gewichte kohlensauren

Kali's geschmolzen. Sie löste sich, nachdem sie mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht worden war, viel schwieriger als früher, so dass die ersten Versuche misslangen. Durch anhaltende Hitze wurde aber doch eine vollkommene Aufschliessung bewerkstelligt und nach dem Befeuchten der Masse mit Chlorwasserstoffsäure und nachherigem Behandeln mit Wasser eine vollkommen klare Lösung erhalten. Die aus dieser Lösung auf gewöhnliche Art abgeschiedene Kieselerde wog nach dem Glühen und Waschen = 0,096. Es ward hierauf aus der sauern Lösung die Thonerde mit Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag ward schnell filtrirt und mit warmem Wasser gut ausgesüsst. Hierauf ward die Thonerde sammt dem Filter in Chlorwasserstoffsäure gebracht und mit Hülfe gelinder Wärme aufgelöst, die Lösung filtrirt und in gelinder Wärme mit Aetzkali behandelt. Die niedergeschlagene Thonerde löste sich, und es blieb ein sehr geringer weisslicher Rückstand, welcher nach dem Aussüssen sofort in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit der Flüssigkeit vermischt wurde, aus welcher anfänglich die Thonerde niedergeschlagen worden war. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ward nun die Thonerde aus der Kalilauge gefällt und durch ein geringes Uebermaass derselben Säure wieder aufgelöst, aus der vollkommen klaren Lösung endlich durch reines Ammoniak abermals gefällt, mit warmem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Ihr Gewicht betrug 0,634.

Die Flüssigkeit, aus welcher anfänglich die Thonerde gefällt und welche später mit dem gelösten Rückstande gemengt worden war, welcher durch die Behandlung der Thonerde mit Kali erhalten wurde, ward, da sie Ammoniak im Ueberschuss enthielt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und hierdurch ward Schwefelmangan gefällt. Der filtrirte Niederschlag von Schwefelmangan, welcher Anfangs röthlich-weiss war, färbte sich auf dem Filter dunkler und ward sammt demselben mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und nach gutem Aussüssen des Filters mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen. Es wurde, um den Niederschlag zu befördern, die Flüssigkeit stark erwärmt.

Nach starkem Glühen des so erhaltenen Niederschlags wurde derselbe gewogen und das Gewicht 0,064 erhalten. Als Manganoxydoxydul betrachtet, würde sich mithin berechnen

0,05954 Manganoxydul. — Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit ward nun mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff roch, und sodann mit Ammoniak und kleesaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt. Filtrirt, gewaschen und geglüht ergab sich 0,046 kohlensaure Kalkerde, mithin reine Kalkerde 0,03589.

Aus der von der gefällten Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit ward die Talkerde durch phosphorsaures Natron als phosphorsaure Talkerde gefällt, deren Gewicht 0,008 betrug, mithin reine Talkerde 0,00293.

Es wurde nun zur Abscheidung der Schwefelsäure eine frische Menge des Steinpulvers mit kohlensaurem Kali geschmolzen, und nach dem Aufweichen der geschmolzenen Masse und der Versetzung mit Chlorwasserstoffsäure ward die Flüssigkeit mit Chlorbaryum behandelt. Da schon durch die qualitative Analyse festgestellt war, dass ein Theil des mit Chlorbaryum erhaltenen Niederschlags in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löslich sei, so ward derselbe mit dieser Säure bei gelinder Wärme behandelt und die sodann mit Wasser verdünnte Flüssigkeit filtrirt. Wahrscheinlich rührte der lösliche Theil des Niederschlags von Fluor her. Der unlösliche, aus schwefelsaurem Baryt bestehende Theil wog nach dem Filtriren etc. etc. 1,100, mithin Schwefelsäure 0,03437.

Zur Abscheidung der Kohlensäure wurde ebenfalls die frische Menge von 1 Gramme verwendet, und die Säure auf diese Weise bestimmt, dass die eben angegebene Menge in einem Glascylinder von etwa 2,5″ Zoll Länge und 1″ Durchmesser gebracht wurde. In denselben Cylinder wurde ein kleinerer, mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt, gebracht. Der Apparat wurde hierauf mit einem durchbohrten Korke geschlossen und durch diesen eine knieförmig gebogene Röhre gesteckt, die mit gut lufttrockenen Schnitzeln von Filtrirpapier gefüllt war. Nachdem hierauf der Apparat genau gewogen worden war, wurde durch Umwerfen des kleineren mit Säure gefüllten Cylinders die Säure mit dem Steinpulver in Berührung gebracht und so die Kohlensäure ausgetrieben. Nach einer halben Stunde ward der Apparat geöffnet, um die äussere Luft eintreten zu lassen, dann wieder geschlossen und nach einigen Stunden wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ergab die

Menge der Kohlensäure auf 0,044. Es ward an den Wänden der hierbei angewendeten Glasgefässe durchaus keine Aetzung durch entweichende Flusssäure bemerkt. Da auch durch Glühen im Platintiegel für sich kein Entweichen von Fluor bemerkbar wurde, so ward der Wassergehalt des Fossils durch blosses Glühen des Pulvers und nachheriges Wägen zu ermitteln gesucht, und diess um so mehr, als die Methode der Wasserbestimmung mittelst frisch geglühten Bleioxydes in einer kleinen Glasretorte mir nicht recht übereinstimmende Resultate gab. Indessen war hiervon wahrscheinlich die Ursache, dass nicht die gehörigen Hitzgrade gegeben wurden; denn ich fand beim Glühen im Platintiegel, dass der letzte Antheil Wasser durch ziemlich starkes Feuer ausgetrieben werden musste. Der auf diese Art erhaltene Glühverlust, und mithin die Menge des Wassers, war 0,050.

Würde demnach die Menge des Fluors aus dem Gewichtsverluste berechnet, wobei dieselbe eben deshalb wohl immer etwas zu gross ausfallen muss, so wäre durch die Analyse erhalten worden:

Schwefelsäure	0,03437
Kohlensäure	0,044
Kieselerde	0,096
Thonerde	0,634
Kalkerde	0,03589
Talkerde	0,00293
Manganoxydul	0,05954
Wasser	0,050
Fluor	0,04327
	1,00000

Die Bruchstücke zweier Knochen gaben bei der öfters wiederholten Analyse, geringe Unterschiede ausgenommen, dieselben Resultate, in einem dritten Knochen aber war durchaus kein Mangan zu finden, statt dessen aber Eisen. Verschiedene andere Exemplare enthielten theils Eisen, theils wieder Mangan, und bei einem derselben wurde Eisen mit wenigem Mangan zusammen gefunden.

Eben so konnte bei einigen durchaus keine Talkerde entdeckt werden. Der Eisenoxydgehalt betrug zwischen 5p C. bis 7 pC. Der Kiesel- und Thonerdegehalt schien sich bei diesen

spätern Analysen stets am meisten zu verändern. So erhielt ich zum Beispiel bei drei andern Analysen:

Schwefelsäure	0,03530	0,03489	0,03406
Kohlensäure	0,044	0,049	0,042
Kieselerde	0,142	0,077	0,100
Thonerde	0,622	0,639	0,650
Kalkerde	0,04073	0,03472	0,03874
Talkerde	— —	0,00366	— —
Manganoxydul	0,02843	— —	— —
Eisenoxyd	— —	0,064	0,050
Wasser	0,051	0,050	0,054
Fluor	0,03654	0,04773	0,03120
	1,00000	1,00000	1,00000

Der Weg bei diesen Analysen war derselbe, welcher früher eingeschlagen worden war, nur wurde das Eisen mit der Thonerde zusammen niedergeschlagen und später durch Kalilauge von derselben getrennt.

III.

Ueber den Halloyit) aus Oberschlesien.*

Von

E. F. Glocker.

Vor ein paar Jahren ist bei Miechowitz in Oberschlesien ein Halloyit entdeckt worden, welcher mit dem bekannten Lütticher Halloyit in allen Merkmalen und Verhältnissen so vollkommen übereinstimmt, dass über die Identität beider Substanzen kein Zweifel sein kann. Da jedoch dieser schlesische Halloyit ausser den schon bekannten Eigenschaften, welche er mit dem eben genannten gemein hat, noch mehrere neue Seiten der Beobachtung darbietet, durch deren Kenntniss die Kenntniss dieser Mineralgattung selbst erweitert wird, so wird es nicht als überflüssig erscheinen, wenn ich von demselben hier eine genauere Beschreibung nebst einigen mit ihm angestellten Versuchen, so

---

*) Da dieses Mineral seinen Namen zu Ehren des rühmlichst bekannten Geognosten d'Omalius d'Halloy erhalten hat, so versteht es sich von selbst, dass die richtige Schreibart dieses Namens nicht Halloysit sein kann, wie man es überall findet, sondern vielmehr die obige sein muss.

wie die Resultate einer von Herrn Oswald gelieferten chemischen Analyse mittheile.

1. Beschreibung des Minerals; Verhalten gegen Luft, Wasser, Reagentien; Vorkommen; Gebrauch; Verwandtschaft mit anderen Substanzen.

Der oberschlesische Halloyit kommt in einzelnen kleineren und grösseren, derben, knolligen und unvollkommen nierenförmigen Massen vor, aber in zwei von einander abweichenden Cohäsionszuständen. Er stellt nämlich theils eine compacte oder aus ungemein feinen, noch stark zusammenhängenden Theilchen bestehende Masse dar und hat in diesem Falle einen flachmuschligen Bruch und ein opalartiges Ansehen. Theils ist er aber auch von lockerer Consistenz, geringerem Zusammenhange der Theile und in diesem Falle von unebenem oder feinerdigem Bruche, welcher jedoch stellenweise auch in den kleinmuschligen übergeht. Sehr selten erscheint der feinerdige unregelmässig klein- und geradzellig, und die Zellenräume sind dann gewöhnlich an ihren inneren Wänden mit gelbem Eisenocher überzogen oder auch ganz damit angefüllt.

Nach dieser zweifachen Consistenz ist auch die Härte verschieden. Die compacte muschlige Varietät ist nämlich von einem Mittelgrade zwischen Kalkspath- und Gipshärte, auch die erstere erreichend, die lockere feinerdige dagegen nur von Talkhärte und dabei leicht zerbrechlich.

Beide Abänderungen lassen sich, eben so wie der Lütticher Halloyit, leicht schaben und schneiden, doch die compacte bequemer und vollkommener, selbst noch etwas leichter als Speckstein, während dagegen die lockere bei dem Versuche, sie zu schneiden, leicht zerbröckelt. Uebrigens entsteht beim Schneiden ein feines Pulver, welches auf dem Messer liegen bleibt, ein Beweis, dass der Halloyit nicht unter die zähen thonigen Massen gehört. Der erdige Halloyit ist ziemlich milde, der feste nur sehr wenig milde oder vielmehr etwas spröde, indem er beim Ritzen ein schwaches Geräusch giebt.

Beide Abänderungen haben ferner eine unvollkommene stumpfeckig-körnige Absonderung von kleinem oder mittlerem Korn. Ausserdem habe ich aber bei der feinerdigen Varietät neben der körnigen auch hin und wieder noch eine dünn- und krummschalige Absonderung wahrgenommen.

Das specifische Gewicht fand ich bei der dichten Abänderung = 1,97 bis 2,01.

Die Farbe ist weiss, richtet sich aber nach dem Grade der Durchsichtigkeit. Die compacte Varietät von muschligem Bruche ist durchscheinend, oder an den Kanten durchscheinend, dabei schimmernd, seltener wenigglänzend, von Wachsglanz, und theils von einer Mittelfarbe zwischen milchweiss und graulichweiss, theils gelblichweiss. Die erdige Varietät ist völlig undurchsichtig, dabei matt und theils von den Farben der vorigen Varietät, theils auch ins Schneeweisse übergehend. Im Striche und beim Befühlen mit dem Finger werden beide wenigglänzend von Wachsglanz. Stellenweise zeigen sie sehr zarte schwarze Dendriten in kleinen Parthieen, oder sparsam zerstreute schwarze Puncte. Bei einigen Stücken des muschligen Halloyits fand ich auch kleine isabellgelbe und blass ochergelbe Flecken, die von Eisenoxydhydrat herrühren.

Der muschlige Halloyit färbt nicht ab, der erdige nur sehr wenig. Jener fühlt sich glatt und etwas fettig an, der erdige kaum merklich fettig.

Beim Anhauchen lässt sich ein schwacher thoniger Geruch wahrnehmen, der bei dem festen Halloyit auch fast ganz verschwindet.

Der atmosphärischen Luft eine Zeitlang ausgesetzt, verliert der durchscheinende Halloyit nach und nach etwas von der Eigenschaft des Durchscheinens und kann unter gewissen Umständen ganz undurchsichtig werden. Er hat dieses mit manchem Allophan gemein*). Vielleicht sind auch alle undurchsich-

*) Ein auffallendes Beispiel von diesem Undurchsichtigwerden welches überdiess unter Umständen eintrat, wo man es nicht so schnell hätte erwarten sollen, zeigte sich mir unter andern bei einem Allophan, den ich in einer Brauneisensteingrube bei Petrow unweit Kunstadt in Mähren entdeckt hatte. Dieser Allophan hatte auf seiner Lagerstätte in der etwas feuchten Grube eine theils blass himmelblaue, theils blaulichweisse Farbe und war dabei stark durchscheinend. Als ich die an Ort und Stelle gesammelten Exemplare nach Verlauf von sechs Wochen, während welcher Zeit sie sich wohl verpackt, also vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft möglichst geschützt, auf dem Transporte befunden hatten, wieder sah, zeigten sich nur wenige an einzelnen Stellen noch in dem ursprünglichen Zustande, der grösste Theil war weiss, glanzlos und völlig undurchsichtig ge-

tig vorkommenden Halloyite ursprünglich durchscheinend gewesen, da die durchscheinenden Parthieen sich in der Regel im Innern der derben, nach aussen zu undurchsichtigen Massen finden und man den allmähligen Uebergang vom Durchscheinenden bis zum Undurchsichtigen an solchen Massen deutlich von innen nach aussen verfolgen kann.

In dem Verhalten gegen Feuchtigkeit zeigt sich je nach der Bruchbeschaffenheit und dem Durchsichtigkeitsgrade ein kleiner Unterschied. Durchscheinende Stücke hängen auf dem muschligen Bruche ziemlich stark an der feuchten Lippe, undurchsichtige oder nur schwach an den Kanten durchscheinende dagegen auf dem muschligen Bruche wenig und auf dem erdigen Bruche kaum merklich. Bei dem Lütticher Halloyit habe ich dieses ganz eben so gefunden.

Im Wasser bleiben flachmuschlige compacte Stücke in Betreff ihrer Cohäsion ganz unverändert; nur wenn die Stücke etwas grösser sind, lösen sich davon, nach längerem Liegen im Wasser, langsam und fast ohne merkliches Geräusch einzelne kleinere Stückchen nach aussen zu los, die aber nicht zerfallen, sondern, eben so wie das Kernstück, auch nach tagelangem Liegen im Wasser unverändert fest bleiben. Die einzige Veränderung, welche jene compacten Stücke im Wasser erfahren, ist, dass sie einen höheren Grad der Durchsichtigkeit annehmen, indem sie stark durchscheinend bis selbst halbdurchsichtig werden; auch fällt die Farbe dann bei reflectirtem Lichte etwas mehr ins Blauliche und beim freien Hindurchsehen ins Gelbliche, wie bei manchem Milchopal. Anders verhält sich der erdige Halloyit, der sich zum Theil schon zwischen den Fingern zerreiben lässt; dieser zerfällt unter schwachem, schnell vorübergehendem Zischen, wobei sehr kleine sparsame Luftbläschen sich entwickeln, sehr schnell im Wasser (im kalten eben so wie im warmen), und bildet ein grobes Pulver, welches sich zu einem Häufchen gruppirt. Etwas grössere Stücke, ohne Auswahl von einer derben Masse des Minerals, welche die feste und die lockere Abänderung in sich vereint, abgebrochen,

---

worden und zerfiel zum Theil bei dem geringsten Drucke. — Es giebt übrigens auch Allophane, welche auch nach längerem Aussetzen an die Luft noch einen gewissen Grad des Durchscheinens behalten und sich überhaupt wenig verändern.

verhalten sich manchmal im Wasser so, dass ein Theil augenblicklich zu einem Pulver zerfällt und nach diesem Zerfallen ein Stückchen von muschligem Bruche als Kern zurückbleibt, welches gar nicht, auch nach längerem Liegen im Wasser nicht zerfällt, sondern fest bleibt und nur durchscheinender wird. Ich fand bei Versuchen dieser letzteren Art stets, dass es jedesmal nur der lockere, leicht zerbrechliche Theil eines Stückes war, der im Wasser zu Pulver zerfiel, der nicht zerfallende Theil hingegen immer der feste muschlige, welcher in der Regel von der lockeren Masse umgeben ist. Das Zerfallen wird demnach offenbar durch die zahlreichen kleinen Zwischenräume bedingt, welche in dem erdigen Zustande des Minerals vorhanden sind und in die sich das Wasser nach dem Gesetze der Capillarität alsbald hineinzieht, wovon die nothwendige Folge ist, dass sie durch den auf die Wände ausgeübten Druck, der nach allen Seiten hin stattfindet, ausgedehnt und die Theilchen von einander getrennt werden. Da, wo solche zahlreiche Zwischenräume nicht sind, also bei den compacten, in ihren feinsten Theilchen stark zusammenhängenden Stücken des Minerals, kann das Wasser auch nicht in dem Grade eindringen, dass es ein Zerfallen bewirkte, sondern seine Wirkung beschränkt sich hier, wie bei vielen anderen festen Mineralien, darauf, dass es eine Erhöhung des Durchsichtigkeitsgrades hervorbringt.

In Salz- und Salpetersäure, ohne Einwirkung von Wärme, löst sich nur ein kleiner Theil des pulverisirten Minerals auf, und es entsteht in der Flüssigkeit nach unten zu eine wolkige Trübung. Wenn die Flüssigkeit durchfiltrirt wird, erscheint sie Anfangs fast ganz klar, nach gelinder Erwärmung aber kommen kleine milchweisse Flocken in ihr zum Vorschein und erweisen sich bei fortgesetzter Abdünstung als gelatinös. Wendet man dagegen gleich von Anfang stark erhitzte Salzsäure an, so löst sich in dieser das fein pulverisirte Mineral vollständig zu einer Gallerte auf. Mit dem Lütticher Halloyit wurden ebendieselben Auflösungsversuche angestellt, und er zeigte ganz dasselbe Verhalten in Salzsäure, wie der oberschlesische.

In einer Glasröhre erhitzt, giebt der Halloyit ziemlich viel Wasser. Der Löthrohrflamme in der Platinzange ausgesetzt, bleibt der durchscheinende muschlige Halloyit fest, wird aber ganz oder theilweise undurchsichtig und schmilzt nicht.

Nach den oben dargelegten Unterschieden zwischen der compacten muschligen und der lockeren erdigen Masse könnte man auf die Vermuthung kommen, dass man es hier vielleicht mit zwei verschiedenen Substanzen zu thun habe. Dieses ist aber keineswegs der Fall, wie schon daraus erhellt, dass beide nicht anders als innig mit einander verbunden vorkommen und die eine vollkommen in die andere übergeht. Häufig liegen zwar mitten in der erdigen Masse kleine, deutlich abgesonderte eckige Stückchen der festen, die sich sogleich durch ihren muschligen Bruch, ihre Glätte und ihr schwaches Durchscheinen zu erkennen geben; allein eben so häufig sieht man auch die Grenzen zwischen beiden verschwinden und die erdige allmählig durch Zwischenstufen aus der compacten hervorgehen. Beide sind demnach nur verschiedene Cohäsionszustände einer und derselben Substanz, also blosse Varietäten, als welche sie auch oben schon bezeichnet worden sind. Der einzige Umstand, dass die eine derselben im Wasser zu Pulver zerfällt, die andere nicht, könnte von einigem Gewichte erscheinen; ziehen wir aber die grosse Uebereinstimmung in allen übrigen wesentlichen Merkmalen (selbst auch, wie die unten mitzutheilende Analyse beweist, in der chemischen Beschaffenheit) in Betracht, so kann aus jenem verschiedenen Verhalten nichts weiter gefolgert werden, als dass die Eigenschaft des Zerfallens im Wasser keine absolut wesentliche, mithin nichts an sich Charakteristisches ist, wie man bisher wohl annahm, sondern sich nach dem Cohäsionszustande eines und desselben Körpers richtet, und man also nur dann einen Werth darauf legen kann, wenn man, bei Vergleichung verschiedenartiger Körper, ausdrücklich jedesmal die Beschaffenheit des Cohäsionszustandes dabei erwägt.

Was das Vorkommen des oberschlesischen Halloyits betrifft, so findet er sich in einer jener auf dem Muschelkalk (dem oberschlesischen Sohlengestein) ruhenden Galmeylagen, welche aus eisenschüssigem Letten und aus isolirten Stücken oder auch Schnüren von Galmey (Zinkspath) bestehen, in der Mariagrube bei Miechowitz unweit Tarnowitz. Er liegt in den Letten in einzelnen Stücken von den oben genannten Gestalten und von sehr verschiedener Grösse und ist oft auch von gelbem und rothem Eisenocher begleitet.

Im fein zerriebenem Zustande, mit Weingeist befeuchtet dient der Halloyit als ein vortreffliches Mittel zum Poliren von Metall, besonders von Messing.

Unter allen Mineralien aus der Familie der Steatite, welcher der Halloyit angehört, hat die muschlige Varietät desselben, den äussern Merkmalen nach, am meisten Aehnlichkeit mit dem Alumocalcit, von welchem ihn aber seine chemische Beschaffenheit gänzlich unterscheidet. Nächst diesem hat er auch Verwandtschaft mit dem weissen Allophan, dem Kollyrit und dem Steinmark; während er aber von den beiden ersteren im chemischen Charakter wesentlich abweicht, stimmt er hierin mit dem gemeinen Steinmark, wenn wir Klaproth's bekannte Analysen bei der Vergleichung zum Grunde legen, so nahe überein, dass man von dem blossen chemischen Standpuncte aus fast an eine Vereinigung beider denken könnte, was jedoch die Gesammtheit der übrigen Merkmale nicht zulässt.

In Herrn Prof. Breithaupt's vollständiger Charakteristik des Mineralsystems (3. Aufl. 1832, S. 99) wird der Lütticher Halloyit in zwei Gattungen, Galapektit und Gummit, getrennt. Von diesen scheint aber nur der Gummit hierher zu gehören; wenigstens ist diejenige Substanz, welche im Serpentingebirge bei Baumgarten und am Gläsendorfer Berge unweit Frankenstein in Schlesien mit schuppigem Talk verwachsen vorkommt und von Herrn Breithaupt zu seinem Galapektit gerechnet wird, nichts Anderes als ein blass gefärbter Pimelit. Dieses letztere Mineral (der Pimelit) erscheint überhaupt unter vielfachen Modificationen, welche, wenn man sie nicht, wie es bei mir der Fall ist, in einer vollständigen Reihenfolge besitzt und in ihren Uebergängen auf der natürlichen Lagerstätte selbst kennen gelernt hat, sehr leicht verleiten können, einen Zustand der Substanz, welcher sich als eine blosse Varietät darstellt, für eine eigene Gattung zu halten. Eine der auffallendsten dieser Veränderungen des Pimelits ist diejenige, durch welche er in den Razoumowskin John's übergeht. Indem nämlich der feste Pimelit (Karsten's verhärteter Pimelit), welcher apfelgrün, wenig glänzend oder stark schimmernd, durchscheinend oder zum wenigsten stark an den Kanten durchscheinend ist und gar nicht an der Zunge hängt, allmählig seinen bekanntlich sehr beträchtlichen Wassergehalt, oder doch einen grössen

Theil desselben verliert, wird er weiss, matt, undurchsichtig, nimmt an Härte und specifischem Gewichte ab und erhält eben damit zugleich die Fähigkeit, ziemlich stark an der Zunge zu hängen, — und dieses ist dann der Zustand des Razoumowskins. Wer, ohne die Mittelstufen zu kennen, nur ein paar ausgezeichnete Exemplare von festem Pimelit und von Razoumowskin vor sich sähe, würde schwerlich an diesen Uebergang glauben, der sich doch augenscheinlich nachweisen lässt *).

2) *Chemische Untersuchung des oberschlesischen Halloyits, vom Herrn Apotheker Oswald in Oels.*

Eine von Herrn Oswald auf meine Bitte ausgeführte chemische Untersuchung des Miechowitzer Halloyits hat gezeigt, dass derselbe auch in Betreff seiner chemischen Zusammensetzung mit dem Lütticher Halloyit im Wesentlichen übereinstimmt und nur ein unbedeutender Unterschied in den quantitativen Verhältnissen der Bestandtheile stattfindet, wozu auch noch ein ganz geringer Antheil von Talkerde kommt. Da die Analyse, welche sich auf die erdige Varietät des Minerals bezieht, in ihrem Resultate so genau mit dem Resultate der Berthier'schen Analyse des festen Lütticher Halloyits übereinstimmt, dieser letztere aber und der feste Halloyit von Miechowitz in keinem einzigen wesentlichen Merkmale von einander abweichen; so liegt in der Uebereinstimmung der beiderlei Analysen zugleich eine neue Bestätigung der Gattungsidentität der beiderlei oben erwähnten Varietäten des Miechowitzer Minerals.

Das von Herrn Oswald über die chemische Beschaffenheit des Miechowitzer Halloyits mir gütigst Mitgetheilte folgt hier mit seinen eigenen Worten:

„In einer Glasröhre erhitzt, giebt das Mineral bald Wasser, welches weder auf Lackmus-, noch Curcuma-, noch Fernambukpapier wirkt, auch geruchlos ist. Im Platintiegel vorsichtig und stark geglüht, gab es bei wiederholten Versuchen im Durchschnitt einen Verlust von 24,250 proc."

*) Von dem so genannten zerreiblichen Pimelit, welcher nicht an der Zunge hängt und einen noch viel geringern Zusammenhang seiner Theilchen hat als der Razoumowskin, lässt sich eine Entstehung aus dem festen Pimelit, welche bisher vorausgesetzt wurde, nicht mit gleicher Evidenz nachweisen.

„Vor dem Löthrohre ist es für sich nicht schmelzbar. Mit Kobaltsolution giebt es ein unvollkommen geschmolzenes poröses Glas von schöner blauer Farbe. Borax löst es im richtigen Verhältnisse langsam zu klarer Perle auf; zu wenig Borax lässt das nicht aufgelöste Theilchen unverändert in der Perle zurück. Phosphorsalz, im Ueberschusse angewendet, löst es zu klarer Perle auf, mit Hinterlassung eines weissen Kieselskeletts. Die Perle bleibt beim Erkalten klar. Mit zu wenig Phosphorsalz wird die Perle beim Erkalten trübe und milchig. — Mit wenig Soda giebt das Mineral ein schwer schmelzbares, sich nicht zur Perle bildendes, beim Erkalten emailweiss werdendes Glas; mit mehr Soda rundet es sich etwas, wird aber beim Erkalten auch emailweiss. — Auf Mangan zeigte sich bei ganz reinen weissen Stücken keine Reaction, sondern nur bei einigen, welche Dendriten von Manganoxyd enthielten."

„Durch diese vorangegangenen Versuche geleitet, behandelte ich das Mineral mit Salzsäure, welche es auch gut aufschloss. Die qualitative Untersuchung gab dabei Kieselerde, Thonerde, Magnesia und Manganoxyd."

„Ich schritt darauf zur quantitativen Untersuchung und begann dieselbe ebenfalls mit Aufschliessung des fein zerriebenen Minerals durch concentrirte Salzsäure. Es wurden 50 Gran des Pulvers angewendet. Bei dem Abdampfen bis zu einem gewissen Grade gelatinirte die Masse; sie wurde vollends scharf, aber behutsam zur Trockne abgeraucht, hierauf gleichmässig mit Salzsäure angefeuchtet, eine Viertelstunde lang damit in Berührung gelassen, dann mit Wasser aufgeweicht, die Kieselerde nach einiger Zeit abfiltrirt und vollkommen ausgesüsst. Getrocknet, geglüht und warm gewogen gab dieselbe 19,950 Gr. Kieselerde, die sich beim Auflösen in kohlensaurem Natrum als rein verhielt."

„Die abfiltrirten Flüssigkeiten wurden hierauf mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, die noch nicht vollkommen ausgewaschene Thonerde nochmals in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, um die noch in der Thonerde befindliche Kieselerde auszuscheiden, welche, rein ausgewaschen und geglüht, indess nur 0,175 betrug und mit der obigen Menge vereinigt 20,125 Gr. gab."

„Die von Neuem gefällte Thonerde wurde, gut ausgewaschen, mit Aetzkalilauge behandelt, wodurch eine Spur von

Manganoxyd und ein kleiner Antheil von Talkerde zurückblieben, welche auf einem kleinen Filtrum gesammelt und gut ausgewaschen und geglüht wurden. Die nunmehr gereinigte Thonerde wurde mit Salmiaksolution gefällt, gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht; sie wog 17,500 Gr."

„Die sämmtlichen Abwaschflüssigkeiten wurden mit der Auflösung der oben erwähnten Talkerde vereinigt und mit phosphorsaurem Natrum und Ammoniak behandelt. Der vorsichtig ausgewaschene Niederschlag entsprach nach dem Glühen 0,125 Magnesia."

„Es besteht demnach das Mineral aus:

Kieselerde	40,250
Thonerde	35,000
Wasser	24,250
Talkerde	0,250
Mangan, eine Spur	
Verlust	0,250."

„Fast ganz gleiche Resultate gab eine zweite Analyse, bei welcher das Mineral mit Kali aufgeschlossen und wie gewöhnlich behandelt wurde."

Zur Vergleichung stehe hier noch das Resultat der von Berthier gelieferten Analyse des muschligen Halloyits von Lüttich. Diese Analyse gab:

Kieselerde	39,3
Thonerde	34,0
Wasser	26,5.

IV.

Ueber das Krystallsystem des Nickelkieses.

Von

E. F. Glocker.

Das bisher noch nicht mit Zuverlässigkeit bekannt gewesene Krystallsystem des Nickelkieses (Kupfernickels) ist neuerdings bekanntlich bald für rhombisch, bald für dihexaëdrisch gehalten worden. Krystalle dieser Kiesgattung sind äusserst selten, und die wenigen bis jetzt vorgekommenen scheinen immer nur sehr klein und undeutlich gewesen zu sein. Daher ist es erklärlich, dass bis jetzt so wenige und schwankende

Angaben hierüber vorhanden sind, und dass auch so ausgezeichnete Krystallographen, wie die Herren Brooke und Breithaupt, nach den von ihnen beobachteten Exemplaren, noch keine genaue Krystallbestimmung haben vornehmen können. Der erstere glaubte bei einem Nickelkies eine regulärsechsseitige Säule und schief gegen die Axe geneigte Structurflächen wahrgenommen zu haben. (Philos. Magaz. n. Ser. Aug. 1831. S 110.) Herr Professor Breithaupt aber hielt früher das Krystallsystem dieses Erzes für rhombenoktaëdrisch (Schweigg.-Seid. n. Jahrb.; Bd. VIII. 1833. S. 444), erklärte sich jedoch später für das dihexaëdrische (hexagonale) System. (Des gegenw. Journ. Bd. IV. 1835. S. 266.)

An einem mir vor Kurzem zugekommenen derben Stücke von Nickelkies aus dem Kupferschiefer von Eisleben fand ich ein paar Krystalle, welche, wenn auch klein, doch deutlich genug sind, um die Form selbst und das Krystallsystem, welchem sie angehören, zu bestimmen. Diese Krystalle sind mit einander unregelmässig (d. h. nicht zwillingsartig) verwachsen, und beide sind von ziemlich gleicher Grösse, nämlich $1\frac{1}{2}$ und $1\frac{3}{4}$ Linien lang. Der eine von ihnen ist so in den andern hineingewachsen, dass von ihm nur drei Flächen des einen und zwei des andern pyramidalen Endes erkennbar sind; der andere Krystall dagegen ragt beinahe zur Hälfte frei heraus und lehnt nur mit einer Seite an die derbe Masse an. Beide zeigen dieselbe Krystallform, nämlich die eines etwas spitzen Dihexaëders, am Ende der Axe mit einer sehr flach-convexen Endfläche, welche, nach drei freilich kaum merklichen Kantenspuren zu urtheilen, durch drei gekrümmte, gleichsam in einander fliessende Flächen eines ungemein stumpfen Rhomboëders gebildet wird. Weder mit blossem Auge, noch durch eine ziemlich starke Vergrösserung lässt sich unter den Flächen der sechsseitigen Pyramide ein Unterschied wahrnehmen; sie sind sämmtlich glatt und metallisch glänzend, während dagegen die convexe Endfläche etwas rauh und wenig glänzend ist. Es kann daher kein Zweifel sein, dass die beobachtete Krystallform ein Dihexaëder ist, zu dessen Winkelbestimmung nun nur noch ein etwas grösserer oder mehr hervorragender Krystall erforderlich wäre, und dass also der Nickelkies ins rhomboëdrisch-dihexaëdrische Krystallsystem und zwar unter diejenigen

Gattungen dieses Systems gehört, deren Krystallformen einen Uebergang des im engern Sinne so genannten rhomboëdrischen Systems in das dihexaëdrische System darstellen, wie dieses z. B. bei den Gattungen des Eisenglanzes, des Corunds und Phenakits der Fall ist.

Die erwähnten Krystalle ragen unmittelbar aus der derben Masse des Nickelkieses heraus, mit welcher sie zusammenhängen. Sie sind, eben so wie ein Theil der derben Masse selbst, auf den Flächen dunkelgrau angelaufen, während an den Kanten und Ecken die kupferrothe Farbe hervortritt.

V.

Nachträgliche Kenntniss von dem schweren Uran-Erz, kürzer Schweruranerz.

Von

August Breithaupt.

Bei Untersuchung der sogenannten Uranpecherze hatte ich auch eins aufgefunden, welches sich vor allen übrigen durch seinen etwas metallisirenden Glanz, etwas höhere Härte und ganz vorzüglich durch das enorm hohe specifische Gewicht 7,984 bis 7,993 auszeichnete. Der Fundort dieses schweren Uran-Erzes war mir unbekannt. Auf meiner heurigen Reise in Böhmen kam ich im Monat September nach Przibram, und es gelang mir, hier von diesem Erze, welches übrigens (wie die meisten schönen Przibramer Mineralien) älteres Vorkommniss ist, einige Stücke zu acquiriren, welche bei meiner Heimkehr näher untersucht wurden. Die Gestalt ist die derbe und nierenförmige, letztere zeigt deutliche keilförmig stänglige Zusammensetzung, wonach die Trennung leicht erfolgt, ganz ähnlich wie bei dem Rotheisenerz. Von Spaltbarkeit zeigte sich keine Spur, sondern immer nur muschliger bis unebener Bruch. Das specifische Gewicht ergab sich = 8,026. Begleiter sind: siderischer Carbonspath (Eisenspath), kryptischer Carbonspath (Braunspath), gemeiner Eisenkies, feinkörniger Bleiglanz und dichter Chlorit. — Das Erz ist auf dem Johannigange der Annagrube zu Przibram vorgekommen.

VI.

Edwardsit, ein neues Mineral.

Dr. Shepherd, Prof. der Chemie in Süd-Carolina, beschreibt dasselbe in Silliman's american Journ. Vol. 32. p. 162 folgendermassen: Die Grundform der Krystalle ist ein schiefes rhombisches Prisma, M auf M = 95° am gewöhnlichen Goniometer, die Basis auf die stumpfen Kanten schief aufgesetzt. Die spitzen Kantenwinkel sind durch Flächen ersetzt, welche auf die Seitenflächen unter 137° 30′ geneigt sind. An den sehr kleinen Krystallen findet man eine vierseitige Zuspitzung der Enden, deren Flächen den Seitenkanten der Prismen entsprechen.

Die Spaltbarkeit, parallel der Basis, ist bisweilen deutlich, häufiger aber undeutlich, in der Richtung der längern Diagonale sehr deutlich. Die Oberfläche ist im Allgemeinen nicht sehr glatt, aber von fast gleicher Beschaffenheit auf allen Flächen.

Glanz: Glasglanz bis Diamantglanz. Farbe: hyacinthroth. Strich: weiss. Durchsichtig bis durchscheinend. Härte: 4,5. Spec. Gew.: 4,2 — 4,6.

Chemisches Verhalten: In dünnen Stücken für sich vor dem Löthrohre erhitzt, verliert das Mineral seine Farbe, wird perlgrau mit einem Stiche ins Gelbe und schmilzt sehr schwer an den Kanten zu einem durchsichtigen Glase. Mit Borax wird es in kleinen Stücken weiss und löst sich allmählig auf, wobei es eine Perle bildet, die, heiss gelblich-grün, kalt farblos ist. Eine kleine Quantität an einem Platindrahte mit Schwefelsäure erhitzt, färbte die Löthrohrflamme grün.

Gepulvert wird es von Königswasser sehr leicht angegriffen.

Die Krystalle des Minerals sind selten über $\frac{1}{3}$ Zoll lang und $\frac{1}{6}$ Zoll breit. Durch die Ersetzung der scharfen Seitenkanten, die sehr weit geht, werden die Krystalle sehr flach, nur die kleinen zugespitzten Krystalle zeigen kaum eine Veränderung des ursprünglichen Prisma's. Die Enden der grössern Krystalle sind stets unvollkommen ausgebildet. Die kleinen sind den Zirkonkrystallen zur Verwechselung ähnlich.

Der Edwardsit kommt mit Buchholzit im Gneis bei den

Yanticfällen in Norwich, Connecticut vor. Der Buchholzit ist hier sehr häufig und bildet ein kleines Lager, in welchem Individuen von rothem Feldspath, schwarzem Glimmer und bisweilen kleinen Krystallen von blauem Corund vorkommen.

Der Name wurde dem Mineral nach dem Gouverneur des Staates, Herrn Edwards, gegeben.

Die Analyse des Edwardsits gab:

Ceroxydul	56,53
Phosphorsäure	26,66
Zirkonerde	7,77
Thonerde	4,44
Kieselerde	3,33
Spuren von Eisenoxydul, Beryllerde, Magnesia und Verlust	1,27
	100,00

Die Verhältnisse der Phosphorsäure und des Ceroxyduls sind so, dass das Mineral ein basisches Sesquiphosphat des Ceroxyduls darstellt.

VII.

Ueber den Ozokerit.

Im dritten Hefte des 11. Bandes dieses Journals wurde die Abhandlung von Malaguti über dieses zuerst vom Prof. Glocker beschriebene und von ihm benannte Mineral (Schweigger-Seidel's Jahrb. 1833. 9. Bd. p. 215) mitgetheilt. Leider sind in die Bearbeitung einige Fehler des Originals übergegangen, die wir um so weniger unberücksichtigt lassen können, als sie zum Theil das Prioritätsrecht eines ausgezeichneten deutschen Mineralogen beeinträchtigen. Hr. Malaguti scheint die Arbeit von Glocker über den Ozokerit nicht gekannt zu haben; er spricht nur von der Untersuchung desselben durch Prof. Schrötter (nicht Schrotfer, wie Hr. Malaguti schreibt), obwohl die vom Hrn. Prof. Schrötter gegebene Beschreibung zum Theil nur die Angaben von Glocker wiederholt, welcher zuerst über alle physischen und einige chemischen Eigenschaften des Minerals Auskunft gab. Insbesondere

muss hervorgehoben werden, dass der Dichroïsmus des Minerals nicht von Schrötter, sondern von Glocker entdeckt worden ist. S. die angezogene Abhandlung p. 217.

Bei dieser Gelegenheit ist zugleich die von Malaguti später selbst als unrichtig bezeichnete Angabe zu berichtigen, dass der Ozokerit beim Reiben positiv-elektrisch werde. Es ist bereits von Glocker angegeben worden, dass er dabei stark negativ-elektrisch wird. E.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Wirkung des salpetersauren Alkohols, so wie des salpetersauren Holzgeistes auf Jod und Brom.*

Von

G. Aimé.

(Ann. de Chim. Févr. 1837.)

Bringt man in eine Flasche gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure, so wirken die beiden Flüssigkeiten bald auf einander, und die Wirkung ist um so lebhafter, je concentrirter sie sind.

Wenn man, während die Einwirkung vor sich geht, Jodstückchen in die Flasche wirft, so sieht man, dass sie augenblicklich verschwinden, und so wie die Operation beendigt ist, findet man am Boden der Flasche einige ölartige Tropfen, die gewöhnlich grün oder roth gefärbt sind, wenn das Jod im Ueberschusse vorhanden ist.

Das beste Mittel, sich diese Flüssigkeit zu verschaffen, ist folgendes: Man nimmt eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, die nur unvollkommen schliesst, so dass ein Theil des sich bildenden Gases entweichen kann. In diese bringt man absoluten Alkohol, der ein Viertheil seines Gewichts Jod enthält und etwa gleich viel concentrirte Salpetersäure. Wenn nach Verlauf von 2 Tagen die Reaction begonnen hat, was man leicht an der Entfärbung des Alkohols sieht, lässt man sie noch 7—8 Tage fortgehen. Ist im Gegentheil keine Wirkung eingetreten, so muss man mehr Säure zusetzen.

Von Anfang bis Ende der Reaction entwickeln sich Gasblasen, die grossentheils aus Stickstoffoxydul, von der Zersezzung des Alkohols, bestehen.

Nach Beendigung der Operation ist alles Jod verschwunden, und es findet sich statt desselben eine ölige Flüssigkeit, die man leicht mittelst einer Pipette sammeln kann.

Dieses Product ist keine einfache Verbindung, es enthält vielmehr Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther. Um es

von diesen fremden Substanzen zu befreien, kann man es über kohlensaurem Kalk und Chorcalcium destilliren.

Das Sieden beginnt bei 25° und fährt bis 125° fort; bei dieser Temperatur beginnt die Zersetzung, wie die rothe Färbung, welche von freiem Jod herrührt, zeigt.

Die zuerst gesammelten Antheile enthalten eine merkliche Menge Salpeteräther, die letzteren enthalten nur Spuren davon.

Man kann einen Theil dieses Salpeteräthers entfernen, wenn man die Flüssigkeit mit ihrem dreissigfachen Volumen Wasser schüttelt und mehrere Tage damit stehen lässt.

Kali verwandelt die Verbindung in Jodoform. Schwefelsäure zersetzt sie und Jod wird frei; sie löst sehr gut das Jod, Brom und Chlor auf. Ihr Geruch erinnert an den des Chlorals. Alkohol und Methylenhydrat lösen sie in beträchtlicher Menge auf. Im Wasser stehen gelassen, bildet sie an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten kleine nadelförmige Krystalle. Brom giebt unter gleichen Umständen eine ähnliche Erscheinung, doch findet hier während der Einwirkung eine Entwickelung von Stickstoffoxyd statt.

Wirkung des Methylenhydrats und der Salpetersäure auf Jod und Brom.

Die Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf das Methylenhydrat, selbst in der Wärme nur schwer. Es darf daher nicht auffallen, dass die den vorhergehenden analogen Erscheinungen nicht mit gleicher Leichtigkeit erfolgen.

Ueberlässt man Jod längere Zeit der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Methylenhydrat, so bilden sich gelbe Krystalle. Das Brom dagegen giebt eine schwere ölige Flüssigkeit. Da ich diese Substanzen nicht in hinreichender Menge erhielt, so habe ich sie nicht analysiren können. Indessen bin ich geneigt, sie dem Chloral analog zu halten, und da das letztere betrachtet werden kann als eine Verbindung von oxydirter Essigsäure mit Chlor, so glaube ich, dass sie aus oxydirter Ameisensäure und Jod oder Brom bestehen; denn der Alkohol geht, indem er sich oxydirt, in Essigsäure über, während das Methylenhydrat Ameisensäure bildet.

Chloromethylöl (Huile chloromethylique).

Diese Verbindung erhält man auf ganz analoge Weise wie das Chloralkoholöl (Huile chloroalcoholique). Wenn man

ein Gemenge von Mangansuperoxyd, Salzsäure und Methylenhydrat destillirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Waschen mit Wasser farblos erhalten wird. Ihr Geruch ist unangenehm und erinnert an den des Eichenholzes. Sie ist nicht brennbar. Ihr Geschmack ist sauer. Ich glaubte diesen Körper erwähnen zu müssen, weil ich ihn für eine den vorhergehenden analoge Verbindung halte, und weil ich glaube, dass man durch angemessene Temperaturerniedrigung dahin kommen würde, seine Bestandtheile zu isoliren und ihre Eigenschaften zu erkennen. Ich nehme mir vor, auf diese Gegenstände zurückzukommen.

---

2) *Bestimmung des Stärkmehlgehalts in den Kartoffeln.*

Nach einer Mittheilung von Berg (aus Riecke's Wochenblatt, im polytechn. Journal. 65. Heft 1) lässt sich der Stärkmehlgehalt der Kartoffeln aus ihrem spec. Gewichte finden. Mehrere in Untersuchung genommene Kartoffeln gaben auffallende Unterschiede im spec. Gewichte, und bei einer und derselben Gattung differirte dieses, je nachdem grössere oder kleinere Kartoffeln genommen wurden, nur um höchstens $^6/_{1000}$ Theile.

„Wurden Kartoffeln von einem und demselben spec. Gew. auf Stärkmehl durch Reiben und Auswaschen untersucht, so zeigte sich stets eine gleiche Menge Stärke, und diese konnte bei Erdbirnen von verschiedenem spec. Gew. im Verhältniss stehen mit der Zahl, welche zu 1000 — als dem specifischen Gewichte des Wassers — hinzukommt, und deren Einheit ich Grad heissen will, wonach nämlich eine Kartoffel, deren specifisches Gewicht 1063, die Hälfte Stärkmehl enthielte, als eine andere, deren specifisches Gewicht 1126 sich finden würde. Nach diesem müsste es eine Zahl geben, welche in den Ueberschuss über 1000 dividirt, die Procente an Stärkmehl angeben würde. Nach der unten stehenden Berechnung sollte diese 2,25 oder $2^1/_4$ sein *).

*) Bestände die Kartoffel nur aus Wasser und Stärkmehl und befänden sich x Procente Stärkmehl darin, dessen specifisches Gewicht

Bei auf dem gewöhnlichen Reibeisen geriebenen Kartoffeln fand indessen dieses Verhältniss mit den Graden nicht statt, und bei Kartoffeln, welche ein specifisches Gewicht über 1100 hatten, war die Zahl von $3\frac{1}{2}-4$, bei Kartoffeln unter 1100 von $5-5\frac{1}{2}$, so dass z. B. eine Erdbirne, welche 1080 hatte, $\frac{80}{5} = 16$ Proc., eine andere, welche 1112 angab, 28 Proc. Stärkmehl lieferte. Indessen zeigte es sich, dass die Art, die Stärke zu gewinnen, mangelhaft war, und bei einer genaueren Methode zeigte sich, dass zwar die Grade nicht genau mit den Procenten im Verhältniss standen, dass aber die Zahl, mit welcher man in die Grade dividiren kann, um die Procente zu erhalten, bei Kartoffeln, deren specifisches Gewicht unter 1100 ist, 3, bei solchen über 1100 hingegen 2,7 ist, so dass z. B. die Wuchefelder Kartoffel, deren specifisches Gewicht 1063 ist, $\frac{63}{3} = 21$ Proc. Stärkmehl im nassen Zustande oder 14 Proc. trockene Stärke, die weisse Kartoffel, deren specifisches Gewicht 1127 ist, $\frac{127}{2,7} = 47$ Proc. nasse Stärke oder 31 Proc. trockene Stärke lieferte."

Ich begnüge mich, diese Thatsache ohne weitere sich aufdrängende interessante Bemerkungen zur Anwendung mitzutheilen, und füge nur noch eine Liste der von Hohenheim bezüglichen Kartoffeln bei, welche ich nach dem genau ausgemittelten specifischen Gewicht, mit der schlechtesten Sorte anfangend, zusammenstellte.

Namen der Kartoffeln.	Specifisches Gewicht.	Namen der Kartoffeln.	Specifisches Gewicht.
Wuchefelder Kartoffel.	1063,2	Frühste engl. Treib-Kartoffel.	1080,2
Kleine Maus.	1074	Wilde Kartoffel.	1086,4
Gurken-Kartoffel.	1079,4		

im nassen Zustande = 1225 gesetzt werden darf, so wäre das specifische Gewicht der Kartoffel

$$k = \frac{1225\,x + 1000\,(100 - x)}{100}$$

und folglich $x = \frac{k - 1000}{2,25}$.

Namen der Kartoffeln.	Specifisches Gewicht.	Namen der Kartoffeln.	Specifisches Gewicht.
Feine neue Everlasting.	1088,8	Gelbe Patate.	1107,5
Lange Nieren-Kart.	1089,9	Rothblaue marmorirte Kartoffel.	1107,9
Zwitter-Kartoffel.	1092,5	Hellrothe Pfälzer Kartoffel.	1108,7
Falsche Arakatscha-Kartoffel.	1092,8	Preis von Holland.	1109,2
Fr. f. mehlige englische Kartoffel.	1095	Holländische Winter-Kartoffel.	1109,3
Rothe Horn-Kartoffel.	1095,8	Tannenzapfen-Kart.	1109,4
Gelbe Jacobs-Kart.	1095,9	Corsicaner Kartoffel.	1109,8
Weisse Herz-Kart.	1096	Engl. mehl. Roastbeef.	1109,9
Engl. Spargel-Kart.	1096,6	Lerchen-Kartoffel.	1109,9
Engl. Vich-Kartoffel.	1097,4	Sammet-Kartoffel.	1112,3
Schwarze bunte Wachs- oder Kastanien-Kartoffel.	1097,7	Preis von Westerwald.	1113,1
Engl. Nieren-Kart.	1098,3	Erdbeer-Kartoffel.	1114,1
Lange blaue Kartoffel.	1099,2	Adelholzer Mandel-Kartoffel.	1115,4
Schwarze Horn-Kart.	1099,3	Grosse fr. Wachholder-Kartoffel.	1115,6
Kleine Schottländerin.	1099,8	Peruvianische Kart.	1116,2
Frühe f. engl. Mauleys.	1100	Beste Speise-Kart.	1116,5
Brasilianische Kartoffel.	1100,9	Gute Waldlerin.	1116,8
Schwarz marm. Neger-Kartoffel.	1101,7	Roks-Kartoffel.	1116,8
Kartoffel von Hamm.	1102,2	Zwiebel-Kartoffel.	1122,7
Vierländer Kartoffel.	1102,7	Englische Kartoffel.	1122,8
Aechte kleine Seeländer-Kartoffel.	1103,6	Runde blau marmorirte Kartoffel.	1123
Spanische Kartoffel.	1104,4	Zucker-Kartoffel.	1123,2
Biscuit-Kartoffel.	1104,9	Pommersche Kartoffel.	1123,5
Immerblühende Kart.	1106,1	Runde blaue Filder-Kartoffel.	1126,8
Ganz frühe f. amerik. Kartoffel.	1106,3	Weisse Kartoffel.	1127,2

Kohlenstoffverbindungen.

I.

Rhodizonsäure,
eine neue Oxydationsstufe des Kohlenstoffes.

Bekanntlich bildet sich bei der Bereitung des Kaliums nach Brunner's Methode neben dem Kalium eine grosse Menge einer grauen pyrophorischen Substanz, die nach Liebig's Untersuchungen eine Verbindung von Kohlenoxydgas mit Kalium ist und sich auch direct aus ihren Bestandtheilen bilden lässt. Löst man dieselbe in Wasser auf, so erhält man zuerst eine rothe Auflösung, welche aber nach einiger Zeit gelb wird und Krystalle von krokonsaurem Kali so wie von kleesaurem Kali absetzt. Eine rothe Substanz, die Gmelin, der Entdecker der Krokonsäure, wegen Mangel an Material nicht genauer untersuchen konnte, bleibt beim Auflösen des Kohlenoxydkaliums in wenigem Wasser zurück. Die Vermuthung Gmelin's, dass dieselbe eine eigenthümliche Säure enthalten möge, ist nunmehr durch Dr. Heller in Prag bestätigt worden. Seine Untersuchungen sind in einer besondern Schrift niedergelegt, die den Titel führt: „Ueber die Rhodizonsäure, eine neue Oxydationsstufe des Kohlenstoffes, und die Krokonsäure, dann die Salze beider, von Dr. J. F. Heller, Prag 1837, bei Haase Söhne."

Das Hauptresultat der Arbeit ist, dass beim Auflösen des Kohlenoxydkaliums in Wasser sich zunächst ein rothes Kalisalz bildet, welches eine von der Krokonsäure verschiedene Säure enthält, bestehend aus 3 At. Kohlenstoff und 5 At. Sauerstoff. Diess ist die *Rhodizonsäure.* Diese Säure zersetzt sich aber bald und geht beim Stehenlassen ihrer Lösung in Krokonsäure und Kleesäure über.

Ueber das Geschichtliche seiner Entdeckung sagt der Verfasser, er habe, als er nach der Entstehung der Krokonsäure forschte, die er zum Gegenstande seiner Inauguraldissertation

machte, zuerst das Kohlenoxydkalium einer nähern Untersuchung unterworfen.

Zuerst, sagt er, löste ich es in Wasser und fand sein eigenthümliches Verhalten gegen Reagentien; dann bemerkte ich die freiwillige Entfärbung der Lösung und erhielt dann beim Abdampfen krokonsaures Kali, was nicht geschah, wenn ich die noch rothgelbe Lösung abdampfte; die gelbe Lösung gab auch dann nicht mehr dieselben, sondern ganz andere Reactionen. Dann prüfte ich das schwarze Kohlenoxydkalium mit Alkohol, der eine bräunliche Farbe annahm und alkalisch reagirte und keine von den früheren Reactionen gab. Ich bemerkte nun die Veränderung des Kohlenoxydkaliums an der Luft, an welcher es roth ward. Eine Lösung im Wasser gab dieselben Reactionen wie die des Kohlenoxydkaliums gleich im Anfange und wurde auch später blassgelb. Als ich die nun rothe Masse mit Alkohol behandelte, so sah ich, dass dieser nichts aufnimmt. Ich glühte die rothe Masse und fand, dass kohlensaures Kali zurückblieb; diess brachte mich auf die Vermuthung, dass das Kali früher mit einer andern Säure verbunden gewesen sein mochte, welche durch's Glühen jene Veränderung erleidet.

Ich behandelte daher das schwarze Kohlenoxydkalium mit durch Schwefelsäure gesäuerten absoluten Alkohol und fand, dass letzterer nichts Besonderes aufgenommen hat. Dann untersuchte ich das rothgewordene Kohlenoxydkalium eben so und prüfte mit Reagentien und fand, dass sich eigenthümliche Salze bilden, fand die Gegenwart einer neuen Säure. Ich sah, dass die Verbindung mit Kali (der mit Kalilösung in der alkoholischen Lösung entstandene Niederschlag) schön blutroth ist und durch's Glühen ebenfalls kohlensaures Kali hinterliess; ferner dass dieser Niederschlag, wieder mit durch Schwefelsäure gesäuertem Alkohol behandelt, schwefelsaures Kali zurückliess, und der Alkohol nahm die Säure auf, bildete eine farblose Lösung und gab, abgedampft, farblose, zusammenziehend schmeckende und sauer reagirende Krystalle der Säure. Als ich dann das rothe Pulver, welches Gmelin unter den Producten der Kaliumbereitung erwähnt, näher untersuchte, so fand ich, dass auch dieses eine Verbindung der neuen Säure mit Kali ist, jedoch verunreinigt mit der im Alkohol löslichen braunen Substanz.

Auch Herr Prof. Pleischl hat vor mehreren Jahren die

eigenthümlichen Reactionen einer Lösung dieses Pulvers mit Blei- und Barytsalz, dann einigen anderen bemerkt, und hat es ebenfalls als etwas Eigenthümliches erklärt.

Ich habe ihr den Namen *Rhodizonsäure*, acidum rhodizonicum, von ῥοδίζω, „ich färbe rosenroth", beigelegt, nach ihrer Haupteigenschaft, mit Basen rosenrothe Verbindungen und Nüancen aus dieser Farbe, bis in das tiefste Carminrothbraun, zu bilden. Ich glaube keinen unpassenden Namen für sie gewählt zu haben, da sie ausserdem auch noch (als Schwester, vielmehr als Mutter der Krokonsäure, in welche sie an der Luft übergeht) mit dieser einen analogen Benennungsgrund hat, indem auch die Krokonsäure der Eigenschaft, gelbe Salze zu bilden, ihre Benennung (von L. Gmelin) verdankt. —

Darstellung der Rhodizonsäure.

Die Darstellung der reinen Säure gelingt am besten aus dem Kalisalze, dessen Bereitung unten bei diesem auseinander gesetzt ist. Man vertheilt reines rhodizonsaures Kali in absolutem Alkohol und setzt eine solche Menge mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure zu, als es die Menge des vorhandenen Kali's im Salze zulässt, oder bis eine Probe von saurem salzsaurem Baryt nicht mehr weiss präcipitirt wird.(?) Doch ist es gut, wenn etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt wird, welche später mit Barytwasser wieder entfernt wird. Doch darf man nur so lange Barytwasser zusetzen, als noch ein blassrother Niederschlag entsteht; ist er schön roth, so fällt lauter rhodizonsaurer Baryt; indessen hat ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure, wenn die Rhodizonsäure zur Darstellung von Salzen verwendet werden soll, welche deren Gegenwart zulassen, nichts zu bedeuten.

Die Schwefelsäure muss zuvor mit Alkohol verdünnt sein, sonst würde durch concentrirte Säure ein Antheil Rhodizonsäure zersetzt werden; denn die Ausscheidung geht schnell. Doch kann man es einmal aufkochen lassen, und lässt das schwefelsaure Kali mit dem unzersetzten rhodizonsauren Kali, welches nun schwarz aussieht, absetzen. Man kann die Säure im Alkohol gelöst, welche Lösung farblos ist, aufbewahren; will man sie jedoch starr haben, so dampft man den Alkohol ab,

wo sie in farblosen, durchsichtigen, nadelförmigen oder auch körnigen Krystallen, deren Form ich bisher noch nicht bestimmen konnte, zurückbleibt. Mit Aether gelingt die Darstellung der reinen Säure nicht so gut, und ich bekam sie nie so rein als mit Alkohol.

Eigenschaften der Rhodizonsäure.

Die Rhodizonsäure stellt im starren Zustande, wie schon gesagt wurde, kleine farblose Krystalle dar. Hätte das zur Bereitung angewandte Kalisalz noch etwas von der braunen Substanz enthalten, so ist die Farbe der zurückbleibenden Mutterlauge bräunlich-gelb. — Sie besitzt einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack und keinen Geruch. Lässt man einen Tropfen auf der Hand verdampfen, so färbt er die Stelle gelblich-roth, welcher Fleck leicht wegzuwischen ist; ein weisses Papier eingetaucht und getrocknet, färbt sich ebenfalls so. Sie röthet das blaue Lackmuspapier beständig. Im Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, die Lösungen sind farblos.

Durch concentrirte Säuren wird sie schnell zersetzt; was hier gebildet wird, ist mir noch unbekannt.

Sie erträgt eine weit grössere Hitze, als die des siedenden Wassers, und wird bei höherer Temperatur zersetzt, indem sie grauschwarz wird, und dann verflüchtigen sich die Zersetzungsproducte ohne Rückstand.

Verhalten gegen Reagentien.

Eine Lösung von Rhodizonsäure in Alkohol.

1. Aetzkali giebt einen blutrothen Niederschlag, der mit mehr Kali gelb wird und sich in einer noch grössern Menge Kali's löst zu krokonsaurem und kleesaurem Kali; im Wasser löslich.

2. Aetznatron giebt einen granatrothen Niederschlag, verhält sich eben so wie das Kalisalz.

3. Ammoniak giebt einen granatbraunen Niederschlag, der sich eben so verhält, wie die beiden ersteren.

4. Lithion eben so wie Ammoniak, ist aber leicht in mehr Alkohol löslich. *)

*) Aus kohlensauren Alkalien wird die Kohlensäure langsam ausgeschieden, und es fällt die entsprechende rhodizonsaure Verbindung.

5. Barytwasser giebt einen hell carminrothen Niederschlag.

6. Mit Chlorbaryum entsteht der Niederschlag erst nach und nach und ist mehr carminroth; im Wasser unlöslich. Der Niederschlag mit

7. Strontiumchlorid fällt ins Violettrothe; er ist im Wasser etwas löslich.

8. Kalkwasser giebt einen tief granatbraunen Niederschlag, im Wasser löslich.

9. Essigsaurer Kalk giebt einen helleren, fast blutrothen Niederschlag.

10. Essigsaures und salpetersaures Bleioxyd giebt in verdünnter Lösung einen tief granatrothbraunen, in concentrirter einen dunklen Niederschlag, der später braun wird; im Wasser unlöslich.

11. Zinnchlorür giebt einen carminrothen Niederschlag, der später dunkler wird und im Wasser unlöslich ist.

12. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen bräunlich-carminrothen Niederschlag, der bald schwarz wird; im Wasser unlöslich.

13. Goldchlorid lässt metallisches Gold als schwarzgrünen Niederschlag fallen.

14. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt in verdünnter Lösung einen scharlachrothen Niederschlag; er wird bald dunkler, und in concentrirter Lösung ist er sogleich dunkel.

15. Essigsaures Zinkoxyd giebt einen dunkelrothen Niederschlag, in Alkohol und Wasser löslich; durch Kochen wird der Niederschlag häufiger.

16. Kupfersalze geben rothbraune Niederschläge.

17. Essigsaures Manganoxydul giebt einen eben solchen Niederschlag, wie das Zinksalz; durch Kochen wird er vermehrt; im Wasser und Alkohol löslich.

18. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt sie rothbraun; im Alkohol und Wasser löslich.

19. Salpetersaures Wismuthoxyd giebt in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag.

20. Platinchlorid giebt keine Veränderung.

Die Rhodizonsäure verbindet sich theils auf directem Wege mit Basen, sowohl aus dem anorganischen als organischen

Reiche, theils indirect, wo die frühere Säure der Base gelöst bleibt, und theils wird die Rhodizonsäure aus einigen ihrer löslichen Verbindungen durch doppelte Wahlanziehung ausgeschieden und bildet in diesem Falle die schwer- oder unlöslichen Salze, welche so wie die löslichen sehr schöne, grösstentheils carmin-, kirsch- oder granatrothe und noch dunklere Farben besitzen.

Analysen der Rhodizonsäure.

I. Analyse des rhodizonsauren Bleioxydes.

Das rhodizonsaure Bleioxyd, welches zu vorliegenden Analysen verwendet wurde, bereitete ich auf folgende Weise: Ich löste schnell ein ganz reines rhodizonsaures Kali im destillirten Wasser in einer mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Flasche, filtrirte sogleich in ein Glas, in welchem schon eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd vorhanden war, so dass jeder Tropfen, der hineinfiel, schnell zersetzt wurde. So wurde eine freiwillige Zersetzung des Kalisalzes verhindert.

A. Versuche auf den Gehalt an Base.

1. Versuch. 0,100 Grm. des zuvor wohl getrockneten Salzes wurden im Platintiegel geglüht. Nach einem ruhigen Verglimmen, wonach die Masse graulich-gelb wurde, dann stärkerem Glühen, blieb ein Rückstand von Bleioxyd, welcher noch heiss gewogen 0,085 Grm. wog.

In 100 Theilen rhodizonsaurem Bleioxyd sind demnach 85,000 Bleioxyd enthalten.

2. Versuch. 0,100 Grm. desselben Salzes wieder so behandelt, hinterliessen genau wieder 0,085 Grm. Bleioxyd.

3. Versuch. 0,100 Grm. hinterliessen 0,0855 Bleioxyd, welche geringe Zunahme von 0,0005 in der Berechnung keinen Unterschied macht; ich nehme daher als Mittel nur das Resultat der zwei vollkommen übereinstimmenden Versuche.

Nach diesen Versuchen ergiebt sich nun, dass in 100 Theilen rhodizonsauren Bleioxydes genau 85,000 Theile Bleioxyd enthalten sind, welche 78,9055 an metallischem Blei entsprechen.

B. Versuche auf Kohlenstoff und Wasserstoff.

1. Versuch. Es wurden 0,500 Grm. des früher wohl getrockneten rhodizonsauren Bleioxyds mit Kupferoxyd, welches chemisch rein war (so wie alles in der Folge angewandte), in einer Glasröhre verbrannt, und der Liebig'sche Apparat angewandt.

Die Kalilauge im Absorptionsapparate hat nach der Verbrennung um 0,086 Grm. an Gewicht zugenommen, welches das Gewicht der erhaltenen Menge Kohlensäure ist.

Die Röhre mit Chlorcalcium hat nach dem Versuche um 0,005 Grm. an Gewicht zugenommen, welches geringe Gewicht dem Wasser angehört.

Anmerk. Ich bemerkte, dass sich das Wasser schon entwickelte, nachdem die ganze Röhre zuvor nur wenig erwärmt wurde, zur Austreibung der atmosphärischen Luft; denn es präcipitirte sich in dem Röhrchen, welches sich zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre befand, und wurde von da mit einer Weingeistlampe herübergetrieben.

Diese höchst geringe Menge von Feuchtigkeit ist also nur als dem Kupferoxyd angehörig zu betrachten, was aus dem folgenden zweiten Versuche hervorgeht.

Die gewonnene Kohlensäure beträgt 0,086 Grm., diese entspricht aber 0,02375 Kohlenstoff, welcher in 100 Theilen des Salzes 4,755 Kohlenstoff giebt.

2. Versuch, der wo möglich mit noch grösserer Genauigkeit und mit der grössten Vorsicht angestellt wurde, gab folgendes Resultat.

Es wurden 0,450 Grm. von rhodizonsaurem Bleioxyd mit Kupferoxyd verbrannt.

Der Apparat mit Kalilauge hat nach der Verbrennung 0,076 Grm. an Gewicht zugenommen.

Die Röhre mit Chlorcalcium hat nach dem Versuche an Gewicht nichts zugenommen, also wurde kein Wasser gebildet, und somit ist in der verbrannten Substanz kein Wasserstoff vorhanden.

Die gewonnene Kohlensäure 0,076 Grm. entspricht aber an Kohlenstoff 0,021014 Grm., welche in 100 Theilen des rhodizonsauren Bleioxydes 4,66977 Grm. Kohlenstoff andeuten.

Dieses Resultat stimmt aber so genau mit der theoretischen Berechnung, dass es nichts zu wünschen übrig lässt; denn nach den mehrfachen Versuchen auf den Gehalt an Base sind in 100 Theilen Rhodizonates

an metallischem Blei 78,9055 Grm.
daher wenn Kohlenstoff = 4,6697 ist, so ist
Sauerstoff = 16,4248

100,0000.

Dieses Gefundene auf Atome berechnet giebt:

3 At. Kohlenstoff,
8 At. Sauerstoff und
3 At. Blei.

Es wäre demnach die theoretische Berechnung:

			auf 100 Theile:
3 At. C	229,314	oder	4,667
8 At. O	800,000	oder	16,285
3 At. Pb	3883,500	oder	79,048
	4912,814	oder	100,000.

und gefunden wurden:

C 4,6697
O 16,4248
Pb 78,9055

100,0000.

Oder:

3 At. C, 5 At. O } 1 At. Rhodizonsäure
3 At. O, 3 At. Pb } 3 At. Bleioxyd

oder 100 Theile rhodizonsaures Bleioxyd bestehen aus

14,847 Rhodizonsäure { C . . . 4,667; O 10,180 } 16,285
85,153 Bleioxyd { O 6,105; Pb . . . 79,048 }

100,000.

II. Analyse des rhodizonsauren Kali's.

(Das Salz wurde rein gewonnen, wie es bei diesem unter den Salzen angegeben ist.)

0,100 Grm. dieses Salzes wurden wohl getrocknet im Platintiegel verbrannt und liessen einen Rest von kohlensaurem Kali = 0,091 Grm., der auch bei nochmaligem heftigen Glühen nichts an Gewicht verlor.

Diese 0,091 Grm. kohlensauren Kali's entsprechen an reinem Kali

0,0619619 Grm. oder

100 Theile rhodizonsaures Kali bestehen aus

61,962 Kali und

38,038 Rhodizonsäure.

Aus der Analyse des rhodizonsauren Bleies wissen wir, dass 14,847 dieser Säure

4,667 Kohlenstoff und

10,180 Sauerstoff

enthalten, folglich besteht die Menge Rhodizonsäure des Kalisalzes aus

11,957 Kohlenstoff und

26,081 Sauerstoff

38,038 Rhodizonsäure.

Die Base des Salzes = 61,962, entspricht aber

51,459 Kalium und

10,503 Sauerstoff;

so wäre denn die Zusammensetzung des rhodizonsauren Kali's durch den Versuch gefunden.

11,957 C

36,584 O und

51,459 K

100,000.

Oder auf Atome berechnet, besteht das rhodizonsaure Kali genau aus:

3 At. C

7 At. O und

2 At. K.

Demnach berechnet, bestünde das rhodizonsaure Kali aus:

			in 100 Theilen:
3 At. C	=	229,314	oder 12,006
7 At. O	=	700,000	oder 36,671
2 At. K	=	979,832	oder 51,323
	in	1909,146	oder 100,000.

Eine Uebereinstimmung, die kaum etwas zu wünschen übrig lassen dürfte.

Das rhodizonsaure Kali ist demnach ein basisches Salz, bestehend aus:

1 At. Rhodizonsäure	3 At. C. 5 At. O.
2 At. Kali	2 At. O. 2 At. K.

Die Rhodizonsäure besteht daher in 100 Theilen aus:

31,454 Kohlenstoff und
68,546 Sauerstoff

100,000.

Ihr Atom wird nach diesem 1029,314 betragen und ihre Formel C_3 O_5 sein.

In dem nun folgenden Abschnitte über die Entstehung und Bildung der Rhodizonsäure verbreitet sich der Verf. über die Entstehung und Gewinnung des Kohlenoxydkaliums. Wir heben davon folgendes aus:

Gewinnung des Kohlenoxydkaliums.

1. Als *Nebenproduct bei der Kaliumbereitung* kann man das Kohlenoxydkalium erhalten, wenn man statt der einen Flasche mit Bergöl, die gewöhnlich klein ist, drei Flaschen anwendet, welche die Grösse von mehreren Wiener Maassen haben. Man füllt die ersten zwei zum Theil mit Bergöl und lässt in die erste das Blechrohr so weit eintauchen, als man es wegen des erhöhten Druckes wagen kann; diese Flasche wird mit der zweiten etwas kleinern durch eine weite Röhre, die wieder bis ins Bergöl taucht, verbunden, und diese wieder mit einer dritten, welche etwas destillirtes Wasser enthält, in welches das Verbindungsrohr taucht; aus dieser führt ein Rohr in die Schale mit Wasser, die bisher immer allein ausser der ei-

nen Bergölflasche, in welche das Blechrohr führt, angewendet wurde. In der ersten Flasche condensiren sich die grauen Nebel, und es befindet sich bald eine Menge Kohlenoxydkalium am Boden, oft poröse Stücke von der Grösse einer Haselnuss. In der zweiten Flasche befindet sich auch noch etwas davon am Boden, und in der dritten, welche Wasser enthält, wird das noch weiter durch das Bergöl gehende gelöst, eben so in der Schale, aus welchen Lösungen beim langsamen Abdampfen krokonsaures und kleesaures Kali gewonnen wird. Die Lösung ist während der Operation rothgelb (rhodizonsaures Kali, siehe bei diesem) und wird nach mehreren Stunden an der Luft lichtgelb (krokonsaures Kali). Der Vortheil, den diese zusammengesetzten Vorlagen gewähren, ist doppelt und bedeutend.

Erstens werden alle grauen Nebel condensirt, und es geht von den Nebenproducten, welche von grossem Interesse sind, nichts verloren, während früher ein grosser Theil, ja der grösste Theil des reinsten Kohlenoxydkaliums in die Luft geführt wurde. Diese Gefässe reichen gerade hin, um bei einem geregelten Gange der Operation alles Uebergehende aufzufangen. Der zweite Vortheil ist, dass die entweichenden Dämpfe dem Arbeiter nicht zur Last fallen; sie reizen zum Husten und sind der Lunge und den Augen schädlich. Wenn man also gleich nichts Anderes als die Gewinnung von Kalium bezwecken will, so kann man dennoch immer bei der Kaliumbereitung diese Vorlagen anwenden. Man kann nun jede Portion für sich reinigen und aufbewahren. Das Kohlenoxydkalium in der ersten Flasche wird von dem ihm beigemengten Kalium am besten so getrennt: man schüttelt um und giesst es sammt dem Bergöl in eine Schale, klaubt die grösseren reinen Stücke heraus und bewahrt sie unter Bergöl; das übrige wird mit einem Pistill zerquetscht, so dass nur das Kohlenoxydkalium zu Pulver wird, und das weiche Kalium wird nur platt gedrückt; dann wird mit Bergöl geschlämmt, und so gelingt es, das Kalium zu entfernen. Das Kohlenoxydkalium aus der zweiten Flasche ist ganz rein und kann, nachdem das Bergöl abgegossen ist, in einem kleinen Gefässe unter Bergöl gesammelt werden. Die wässerigen Lösungen aus der dritten Flasche und

Schale werden abgedampft und geben krokonsaures Kali, dessen Menge jedoch gering ist.

Die Wände der Flaschen sind mit grauen Flocken belegt, die sich schwer trennen lassen, und auch vom Bodensatze hängt sich das Feinere an die Wände an und lässt sich selbst mit Bergöl nicht ganz herunterwaschen. Da ist es am besten, die offene Flasche der Luft auszusetzen, um es zu rhodizonsaurem Kali werden zu lassen, welches dann mit wenig Wasser abgespült wird (siehe beim rhodizonsauren Kali).

Die kupferne Vorlage enthält ebenfalls eine grosse Menge Kohlenoxydkalium, und zwar das meiste, aber das, ausser dem aus dem Flintenlaufe ausgebohrten, am wenigsten reine. Es ist mit einer grossen Menge fein zertheilten Kaliums gemischt. Die grösseren Körner lassen sich leicht durch ein feines Sieb trennen, aber das Kalium ist mitunter so fein zertheilt, dass es einem gröblichen Pulver gleicht; dieses wird ebenfalls durch öfteres Schlämmen vom Kohlenoxydkalium getrennt; ausserdem ist letzteres aber auch mit herübergerissener Kohle gemengt, die sich nicht trennen lässt, ausser wenn man das Ganze auflöst und zur Gewinnung von krokonsaurem Kali verwenden will.

2. *Um Kohlenoxydkalium absichtlich darzustellen*, habe ich versucht, in einem eisernen Flintenlaufe Kalium mit Kohle zu glühen. Ich erhielt zwar kein erwünschtes Resultat, aber ich will diesen Versuch deshalb anführen, um zu zeigen, dass sich auf diese Weise kein Kohlenoxydkalium bildet, damit Andere nicht eben so vergeblich wie ich arbeiten mögen. Der Flintenlauf war in einen Winkel gebogen, der eine Schenkel lag horizontal im Ofen, und zwar zur Hälfte mit Kienruss gefüllt, der andere Schenkel reichte in Bergöl. Vor dem Feuern wurden Stückchen von Kalium in den Flintenlauf gesteckt, der mit einem Kreidestöpsel und Thonkitt verschlossen wurde. Eins ist bemerkenswerth: Es befanden sich vor dem noch unzersetzten Theile der Kohle Klumpen von einer spröden schwarzen Masse, welche das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zersetzte, aber ersteres blieb ungefärbt. Diese Masse ist also nicht Kohlenoxydkalium, sondern dürfte ein Kohlenstoffkalium sein? Dass es nicht ein blosses Gemenge von Kalium und Kohle sein kann, beweist die grosse Hitze, die ich anwendete; denn es war ein Theil von Kienruss zu einer ziemlich reinen Kohle

reducirt, die schaumig aussah, sich von der spröden Masse auch noch durch ihren Glanz deutlich unterscheiden liess und sich übrigens wie reine Kohle verhielt.

3. Liebig (Pogg. Annal. 2. Reihe B. 23. Nr. 6. 1834) giebt an, dass, wenn man kohlensäurefreies Kohlenoxydgas über Kalium leitet, welches in einer weiten Röhre in Fluss erhalten wird, sich beide ohne Feuererscheinung verbinden. Die Verbindung ist im Anfange grün und wird endlich zu einer schwarzen Masse, die sich von dem noch metallischen Kalium leicht trennen lässt.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und fand, dass sich allerdings eine schwarze Masse bildet, welche Kohlenoxydkalium ist, aber die Menge ist nicht gross; denn beim Auflösen und Abdampfen im Wasser erhält man nur sehr wenig krokonsaures und kleesaures Kali, und etwas Kohle bleibt zurück. Ich will nun in Kürze mein Verfahren und meine Resultate angeben.

Ich entwickelte in einer schmiedeeisernen Flasche, einer solchen, wie zur Kaliumbereitung genommen wird, aus 9 Theilen trocknem Kreiden- und 3 Theilen Kohlenpulver Kohlenoxydgas, dessen Menge nicht gering war, da ich $^2/_3$ der Flasche mit dem Gemenge füllte. Diese stellte ich in einen Tiegelofen, der mit dem Gebläse in Verbindung stand; aus dieser leitete ich das Kohlenoxydgas in ein Gefäss mit Kalkmilch und von da durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium, welche mit der Röhre, in welche das Kalium kam, in Verbindung stand. Sobald das Kohlenoxydgas unvermischt mit Luft überging, so brachte ich mehrere Stücke reines metallisch glänzendes Kalium in die Röhre und erhielt es mittelst Weingeistflammen im Fluss.

Das Kalium wird augenblicklich matt und grünlich-grau, endlich schwarz; es breitet sich nicht an der innern Fläche des Glases aus, sondern behält seine ursprüngliche Form auch im geschmolzenen Zustande vollkommen, da es sich schnell mit einer Rinde überzieht, wenn die Kohlenoxydgasentwicklung rasch geschieht. Die Wirkung ging nicht durch die ganze Masse hindurch, obwohl die Einwirkung Anfangs sehr schnell geschieht, so dass es mir nicht gelang, die ganze Masse Kalium zu verändern. Als ich nach dem Erkalten die schwarze Verbindung mit dem Glasstabe berührte, explodirte sie heftig

aber die Entzündung theilte sich nicht der ganzen Masse mit. Ich löste sie vorsichtig ab und brachte sie ins Wasser, welches, sogleich verwendet, die Reactionen des rhodizonsauren Kali's gab, bei längerem Stehen der Lösung gab es dann nur schwache Reactionen von Krokonsäure und Kleesäure und gab durch's Abdampfen deren Kalisalze.

4. *Die beste Methode, das Kohlenoxydkalium in beliebiger Menge darzustellen*, ist, wenn man ein Gemenge von Pottasche und Kohle in so einem Verhältnisse mengt und im Kaliumapparat glüht, dass die grössere Menge von Kohle das Ueberdestilliren von metallischem Kalium so viel als möglich verhindert, so dass die Kaliumdämpfe sogleich die Kohlenoxydverbindung eingehen und als Kohlenoxydkalium übergehen; und wenn man in die kupferne Vorlage und die erste Flasche kein Bergöl giebt, wo man das Kohlenoxydkalium trocken erhält.

Schon Gmelin giebt in seiner Abhandlung an, um zu beweisen, dass das Kohlenoxydkalium nicht durch Einfluss des Bergöls oder des Weinsteins gebildet wird, dass er 2 Pfund Pottasche und 12 Unzen Holzkohle glühte und die kupferne Vorlage ohne Bergöl liess. Es ist ein sehr grosser Vortheil, das Kohlenoxydkalium trocken vom Bergöl und ohne beigemengtes Kalium zu erhalten; aber so gross dieser Vortheil ist, um so grösser wird die drohende Gefahr bei der Operation von zweifacher Seite. Erstens ist das Kohlenoxydkalium pyrophorisch und entzündet sich beim Zutritt der Luft oft von selbst, besonders wenn eine, selbst sehr geringe, Reibung mitwirkt, und explodirt mit Funkensprühen und Umherschleudern; andererseits wenn doch etwas metallisches Kalium übergeht, so liegt diess in der Vorlage unbedeckt von Bergöl und kann sich beim Oeffnen ebenfalls entzünden, und wenn die erste Entzündung eines oder des andern Körpers, des Kohlenoxydkaliums oder des Kaliums, die des zweiten bedingt, so kann das grösste Unglück geschehen. Ich will daher bei der Bereitung des rhodizonsauren Kali's angeben, wie man sich dasjenige Kohlenoxydkalium, welches als Nebenproduct bei der Kaliumbereitung gewonnen wird, Behufs der Darstellung des rhodizonsauren Kali's, am besten reinigen kann, wie ich es auch gethan, um mir den nöthigen Vorrath von Rhodizonat zu verschaffen.

Verhalten und allgemeine Eigenschaften des Kohlenoxydkaliums.

Die grauen Nebel, die sich bei der Kaliumbereitung entwickeln, verdichten sich, wie schon oben gesagt wurde, theils im Flintenlaufe, wo sie mit viel Kohle, Kalium und kohlensaurem Kali gemengt sind, zu einer spröden, nicht homogenen Masse, theils in allen Theilen der Vorlagen, die mit Bergöl gefüllt sind, als ein fein zertheiltes schwarzes Pulver, oder als lockere Stückchen. Das Bergöl giebt ihm ein schmieriges Anfühlen, was bei dem in den trocknen Vorlagen gewonnenen natürlich wegfällt, indem es so wie das in geringer Menge durch Kohlenoxyd und Kalium (wie oben gezeigt wurde) gewinnbare ein lockeres schwarzes Pulver darstellt. Bringt man die Substanz noch warm auf die Luft, so entzündet sie sich mit Knall. Liebig giebt an, dass sich bei der Auflösung im Wasser ein Gas entwickelt, welches sich bisweilen von selbst entzündet; ich fand, dass an der Entzündung immer eine Beimengung von metallischem Kalium schuld war. Bringt man die schwarze Masse in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke, und lässt man Wasser hinzutreten, so erhält man das Gas ohne Beimischung von atmosphärischer Luft. Die Auflösung geschieht ganz ruhig. „Das Gas scheint (sagt Liebig) Kohlenwasserstoff zu sein; es brennt mit einer stark leuchtenden Flamme, so wie ölbildendes Gas;“ und ich fand, dass sich hierbei ölbildendes Gas, später Kohlenoxydgas bildet. Der Luft ausgesetzt, wird das Kohlenoxydkalium schön roth, und wird zu rhodizonsaurem Kali (über diesen Punct wird bei der Bildung der Rhodizonsäure die Rede sein), welches nur mit einer geringen Menge kohliger Substanz gemengt ist. Im Wasser ist die reine schwarze Substanz ganz löslich; die aus der kupfernen Vorlage enthält Kohle als mechanisches Gemenge, welche die Auflösung zurücklässt. Die Auflösung ist rothgelb und concentrirt sehr dunkel. Ist von dem Kohlenoxydkalium mehr vorhanden, als die angewandte Menge Wassers zu lösen vermag, so scheidet sich ein cochenillrothes Pulver ab, d. i. ein Theil des entstandenen rhodizonsauren Kali's, der sich in der bereits gesättigten Lösung nicht mehr löst, welches, wenn Bergöl zugegen ist, sich in diesem vertheilt und beim Stehen sich zwischen das Oel und das Wasser schichtet, so dass es

also leichter als die concentrirte Lösung erscheint (denn letztere enthält noch viel Aetzkali), und ertheilt der Lösung, in der es vertheilt ist, ein oft violettes Ansehen. Lässt man die Lösung in einem offenen Gefässe stehen, so verliert sich die rothgelbe Farbe und wird blässer. Beim Abdampfen erhält man Krystalle von krokonsaurem Kali. Wenn kein krokonsaures Kali aus der nun braunen Mutterlauge mehr krystallisirt, so erhält man beim weitern Verdampfen farblose Krystalle von kleesaurem Kali. Wenn kein Salz mehr krystallisirt, und man setzt das Abdampfen der letzten Mutterlauge fort, so erhält man eine noch nicht untersuchte braune Masse, welche mit viel Aetzkali und kohlensaurem Kali gemengt ist. Die wässerige Lösung ist von laugenhaftem Geschmack und reagirt stark alkalisch.

Die wässrige Lösung ist tief rothgelb, und diese wird erst beim Abdampfen blassgelb; bringt man aber gleich im Anfange wenig Wasser hinzu, so ist die Lösung gleich blassgelb. Die Ursache hiervon ist die concentrirte Lösung des beigemengten Aetzkali's, wo gezeigt werden wird, dass die Zersetzung der Lösung, wenn sie genug verdünnt ist, langsam geschieht; giebt man aber eine concentrirte Lösung von Aetzkali zu, selbst zum starren rhodizonsauren Kali, so geschieht diese Zersetzung sogleich.

Alkohol löst einen Theil auf, die Lösung ist braungelb und scheint nichts Anderes als dasselbe wie die letzte Mutterlauge der abgedampften wässrigen Lösung zu sein; sie reagirt stark alkalisch. Ist die schwarze Masse und das Kalium durch den Alkohol entfernt, so löst sich nichts mehr. Mit Aether verhält es sich eben so.

Bildung und Zusammensetzung des Kohlenoxydkaliums.

Bei der Kaliumbereitung geht, nachdem sich die grauen Nebel in dem oben beschriebenen Apparate verdichtet haben, noch ein farbloses Gas über, welches mit blauer Flamme brennt.

L. Gmelin, der diese zusammengesetzte Vorlage nicht angewendet hat, sagt: Das Gas, welches in grosser Menge fortgeht, soll nicht Kohlenoxydgas sein können, da dieses nach Gay-Lussac's Versuchen durch Kalium bei einem niedrige-

ren Hitzegrade zersetzt wird als dieser (bei der Kaliumbereitung) ist, und man sollte demnach erwarten, dass Kalium nicht durch eine Affinität reducirt werden könne, die es übertrifft, da beide gasförmig mit einander vermischt aus der eisernen Flasche kommen. Dieses Gas brennt, sagt Gmelin ferner, mit einer weissen, stark leuchtenden Flamme und führt eine feste, dasselbe als Rauch begleitende Materie mit sich, die sich in losen schwarzen Flocken absetzt, die sich an der Luft entzünden und wie Phosphor brennen. Bisweilen ist diese Masse, wenn die Operation am besten geht, farblos. (Trotz den grossen Ausbeuten von Kalium, die hier im Laboratorio vom Hrn. Prof. Pleischl bei sehr geregeltem Gange der Operation gewonnen wurden, habe ich nie bemerkt, dass die Substanz farblos gewesen wäre.) So lange der Apparat zum Auffangen der Dämpfe bei der Kaliumbereitung nicht angewendet wurde, habe auch ich gesehen, dass die Flamme des entweichenden Gases gelbweiss und hell ist; daher glaube ich, dass die grauen Dämpfe ihr die weisse Farbe gaben. Ferner habe ich schon oben gezeigt, dass nach Liebig's Versuchen, die von mir wiederholt wurden, das übergehende Gas Kohlenoxydgas ist, und dass sich das Kohlenoxydgas mit dem Kalium verbindet, ohne zersetzt zu werden. L. Gmelin spricht ferner die Vermuthung aus, ob die schwarze Masse, besonders jene, welche den Flintenlauf verstopft, nicht Kohlenkalium ist, da Metalle von schwächeren Affinitäten als Kalium sich mit Kohlenstoff verbinden?

Ich habe oben bei der Behandlung des Kienrusses mit Kalium in der Glühhitze von einem Körper gesprochen, den ich für ein Kohlenkalium mit überschüssiger Kohle halte (da Kienruss noch unverändert überblieb, folglich genug da war); denn es zersetzt das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und ohne Färbung des ersteren. — „Oder", sagt Gmelin, „ist's nur ein mechanisches Gemenge von Kohlenoxydgas und Kaliumgas, welches jenes zum Theil zersetzt, und dann alle drei gemengt die Röhre verstopfen."

Nach Gmelin's früherer Vermuthung wird die schwarze Masse des Kohlenoxydkaliums entweder in der eisernen Flasche selbst erzeugt, bei Einwirkung überschüssiger Kohle auf kohlensaures Kali, und entwickelt sich in Verbindung mit Kalium

und Kohlenoxyd oder einem ähnlichen Gase, — oder sie erzeugt sich erst im Flintenlaufe und den übrigen Theilen des Apparats bei zersetzender Einwirkung des Kaliums auf das sich zugleich entwickelnde Kohlenoxyd. Würde man die erste Ansicht annehmen, so ist die Bildung des kohlensauren Kali's in der schwarzen Substanz schwer erklärlich; denn es ist bei dieser Hitze nicht flüchtig und musste erst durch die Wirkung des Kaliumdampfes auf das Kaliumoxyd gebildet werden.

Durch die zweite Meinung, dass sich die schwarze Materie durch Zersetzung des Kohlenoxydes durch's Kalium erst in dem kältern Theile des Apparates bilde, spricht schon Gmelin die Vermuthung aus, dass sich die schwarze Substanz auch durch Erhitzen von Kalium mit Kohlenoxydgas darstellen lassen müsse. Er stellte Versuche an, welche nicht ganz zu dem gewünschten Resultate führten. Liebig und ich wiederholten sie und fanden die obige Meinung bestätigt; jedoch erhielt ich eine sehr geringe Menge krokonsaures Kali beim Abdampfen der wässrigen Lösung.

Uebrigens bemerkt jedoch Gmelin, dass das Misslingen seines Versuches nicht hinreicht, die letzte Ansicht zu widerlegen, und glaubt, dass vielleicht eine bestimmte Temperatur und andere Umstände zur Bildung dieser Substanz nöthig seien.

Ferner sagt Gmelin, dass man, um die Bildung der schwarzen Substanz aus Kohlenoxyd und Kalium stöchiometrisch zu erklären, von der Zusammensetzung des krokonsauren Kali's auszugehen habe, vorausgesetzt, dass sie, wie er sie fand, richtig sei, welches ich weiter unten durch meine Analysen der Krokonsäure, so wie Liebig, nur in so fern nicht bestätige, dass der Wasserstoff nicht zu ihren Elementen gehört. Daher müsse man annehmen, dass derjenige Theil der schwarzen Substanz, der sich im Wasser zu krokonsaurem Kali löst — (ich werde weiter unten zeigen, dass er sich nicht zu krokonsaurem, sondern zu rhodizonsaurem Kali löst, das an der Luft erst krokonsaures Kali wird) — 1 Mischungsgewicht Kalium, 5 C und 4 O oder 1 Mischungsgewicht Einfach-Kohlenstoff Kalium und 4 Kohlenoxyd enthalte, und dass beim Hinzutreten des Wassers das Kalium durch den Sauerstoff des erstern in Kali, der Kohlenstoff und Sauerstoff durch Aufnahme von Wasserstoff in Krokonsäure verwandelt werde, was also nicht so ist, da

der Grund, von dem Gmelin ausging, sich nicht bestätigt. Indessen hat schon er selbst den Wasserstoff als Bestandtheil der Krokonsäure bezweifelt. (Poggend. Ann. B. 7. S. 526.)

Liebig sagt, es sei vollkommen gewiss, dass die Materie des Kohlenoxydkaliums keinen Sauerstoff enthalte, der an Kalium gebunden ist, sondern dass sein Kalium durch Wasserzersetzung sich oxydire und der Wasserstoff als Gas davongehe, und sagt, dass die ursprüngliche Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd nur folgende Zusammensetzung haben kann: $(C_7 + O_7) + K$ oder K_2.

Es wäre die Darstellung von Kalium aus kohlensaurem Kali und Kohle unmöglich, wenn das Kalium das Kohlenoxyd zu zersetzen vermöchte.

Wenn man einen grossen Ueberschuss von Kohlenoxyd auf eine sehr geringe Menge Kalium anwendet, so wird dennoch immer durch Wasser Kohlenwasserstoff entwickelt.

Es würde also, nach Liebig, durch Oxydation des Kohlenoxydkaliums im Wasser und Lösung in selbigem krokonsaures und kleesaures Kali gebildet werden, so dass die Entstehung der einen Säure die der andern bedingt.

1 At. krokonsaures Kali	$C_5\ O_5\ K$
1 At. kleesaures Kali	$C_2\ O_4\ K$
Zusammen	$C_7\ O_9\ K_2$.

Es geht nun hervor, dass 7 At. Kohlenoxyd 4 At. Kalium enthalten, dass durch Aufnahme von 2 At. Oxygen 1 At. krokonsaures und 1 At. kleesaures Kali gebildet werden.

Auch von Liebig wird erwähnt, dass das cochenillrothe Pulver sich beim Zusammenbringen des Productes seines Versuches mit Wasser ebenfalls erzeugt, was auch ich gesehen. Da aber hierauf bei der Erklärung der Entstehung des krokon- und kleesauren Kali's aus dem Kohlenoxydkalium nie eine Rücksicht genommen wurde und ich gefunden habe, dass dieses ein Kalisalz wird, welches eine neue Säure (Rhodizonsäure) von eigener Zusammensetzung, die ich für sich darstellte und analysirte, enthält, so werde ich nun zeigen, auf welche Weise das rhodizonsaure Kali aus dem Kohlenoxydkalium und aus jenem erst die Krokonsäure und Kleesäure erzeugt werden.

Bildung des rhodizonsauren Kali's aus dem Kohlenoxydkalium.

Nach Liebig besteht das Kohlenoxydkalium aus $(C_7\ O_7) + K_2$, welches auch mit der Bildung des rhodizonsauren Kali's, aus welchem dann die zwei anderen Salze gebildet werden, übereinstimmt.

Kommt nun Kohlenoxydkalium mit Wasser zusammen, so wird Wasserzersetzung eingeleitet, es entsteht Gasentwicklung. Das Gas, welches zuerst entweicht, ist ölbildendes Gas, welches mit heller, gelbweisser Flamme brennt, dann entweicht Kohlenoxydgas und, wenn nicht zu viel Wasser da ist, scheidet sich ein rothes Pulver (rhodizonsaures Kali) aus. Es zersetzen nun da 2 At. Kalium aus 1 At. Kohlenoxydkalium $= (C_7\ O_7) + K_2$ 2 At. Wasser, um 2 At. Kali zu bilden; hierdurch werden 4 At. Wasserstoff frei, welche mit 2 At. Kohlenstoff aus dem Kohlenoxydkalium 2 At. ölbildendes Gas erzeugen, welches entweicht und angezündet gelbweiss brennt. Es sind nun noch 5 At. C und 7 At. O vorhanden, in welchem Verhältnisse der Kohlenstoff keine Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, wohl aber in dem Verhältnisse von $C_3\ O_5$, wo sich also 2 At. C mit 2 O zu 2 At. Kohlenoxydgas verbinden, welches dann entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und es bleiben 3 At. C und 5 At. O = 1 At. Rhodizonsäure zurück, welche sich mit den gebildeten 2 At. Kali verbindet zu 1 At. rhodizonsaurem Kali. Dass sich 1 At. Rhodizonsäure mit 2 At. Kali verbindet, um 1 At. rhodizonsaures Kali zu bilden, habe ich durch die Analyse bewiesen. Ferner ist das rothe Pulver, welches sich bei einer nicht hinreichenden Menge Wassers, um es zu lösen, ausscheidet, nichts Anderes als rhodizonsaures Kali, und die Lösung ist (wenn reines Kohlenoxydkalium angewendet wurde) rhodizonsaures Kali, was man durch die Reactionen beweisen kann.

Selbstständige Zersetzung des rhodizonsauren Kali's in krokonsaures und kleesaures Kali.

Lässt man nun die Lösung des Kohlenoxydkaliums, welche, wie oben gezeigt wurde, rhodizonsaures Kali ist, stehen: so wird die dunkelrothgelbe Farbe bald blassgelb, und sie giebt mit Reagentien kein Zeichen mehr von einer Reaction der Rho-

dizonsäure, sondern von Krokonsäure und Kleesäure. Man bemerkt schon beim Abdampfen, dass die Menge des gebildeten kleesauren Kali's doppelt so gross ist, als die des krokonsauren Kali's. Es entstehen 1 At. krokonsaures und 2 At. kleesaures Kali, und zwar sind zu deren Bildung 3 At. rhodizonsaures Kali nöthig, denn 3 At. rhodizonsaures Kali $= (C_9\ O_{15})\ K_6$.

Soll nun 1 At. Krokonsäure gebildet werden $= C_5\ O_4$
und 2 At. Kleesäure $= C_4\ O_6$

zusammen $C_9\ O_{10}$,

so sieht man hieraus, dass dazu 9 At. C nöthig waren, diese entsprechen aber 3 At. Rhodizonsäure; ferner 10 At. O, diese entsprechen wohl nur 2 At. Rhodizonsäure, da doch in 3 At. Rhodizonsäure 15 At. O vorhanden sind; es entweichen also 5 At. O als Gas, welche Vermuthung ich durch folgende vorläufige Versuche bekräftige.

1. Die Zersetzung geschieht auch in verschlossenen Gefässen.

2. Es wird kein Kohlenstoff ausgeschieden, daher, da 9 At. Kohlenstoff in den vorhandenen rückständigen Salzen vorhanden sind, doch 3 At. Rhodizonsäure verwendet werden mussten.

3. Bringt man die Lösung unter reines Sauerstoffgas, so zersetzt sie sich erst nach langer Zeit.

4. Lässt man Kohlensäure durchstreichen, so wird die Lösung hierdurch nicht verändert, sondern erst in der Zeit, als sie sich ohnediess zersetzt hätte.

Wenn sich nun das ausgeschiedene Kali mit der Krokonsäure und Kleesäure verbunden hat, so bleibt ein Ueberschuss von Kali in der Lösung, wie man auch sieht, und lässt man diese entfärbte Lösung der Luft ausgesetzt, so zieht sie Kohlensäure an.

Wenn man trocknes rhodizonsaures Kali aufbewahrt, so zersetzt es sich wenigstens in 8 Wochen, so lange ich es besitze, nicht; in absolutem Alkohol, Aether oder Bergöl erhält es sich ebenfalls unzersetzt. Bringt man aber hierzu etwas Aetzkalilösung, so geschieht die Zersetzung augenblicklich, das Salz wird lichtgelb, und jetzt schnell gelöst, giebt es Reactionen der Krokonsäure und Kleesäure: es ist also die Zersetzung, die bei einer Lösung des rhodizonsauren Kali's erst nach

einer längern Zeit geschieht, hier durch das Aetzkali sogleich eingeleitet worden. Ich schreibe also die zersetzende Kraft der grossen Menge Kali zu, welche im rhodizonsauren Kali (1 At. Rhodizonsäure und 2 At. Kali) ist, und da das Salz im Wasser genug zertheilt ist, um durch die vorhandene Menge Kali leicht zersetzt zu werden, so geschieht diess nach und nach, während es sogleich geschieht, wenn eine grössere Menge Kalilauge zum trocknen Salze gebracht wird. Daher kommt es, dass, wenn man Kohlenoxydkalium von der Kaliumbereitung, welches mit Kalium mechanisch gemengt ist, mit sehr wenig Wasser zusammenbringt, die Lösung blassgelb erscheint, weil hier durch das freie Kalium eine concentrirte Aetzkalilauge entsteht, und daher geschieht die Zersetzung des sich bildenden rhodizonsauren Kali's sogleich.

Bringt man mehr Wasser hinzu, so ist die Lösung rothgelb und wird erst beim Stehenbleiben blassgelb, da die Aetzkalilösung verdünnter ist und daher nicht so schnell einwirkt. Liebig bemerkt in seiner oben genannten Abhandlung diese Eigenschaft, dass die Lösung des Kohlenoxydkaliums rothgelb ist und beim Stehenbleiben blassgelb wird; ferner, dass sie sogleich blassgelb erscheint, wenn sehr wenig Wasser genommen wird, welches nun in dem oben Gesagten seinen Grund findet.

Es ist noch nothwendig zu bemerken, dass ich auch versuchte, ob das Kohlenoxydkalium nicht dennoch eine kleine Menge gebildeter Rhodizon- oder Krokonsäure enthält? und meine Versuche zeigten mir, dass nicht eine Spur, weder von der einen noch von der andern Säure schon gebildet vorhanden ist.

Ich behandelte nämlich etwas Kohlenoxydkalium mit durch Schwefelsäure gesäuerten absoluten Alkohol, der die etwa vorhandenen Säuren hätte aufnehmen müssen; aber die alkoholische Flüssigkeit gab weder Reactionen der Rhodizonsäure noch der Krokonsäure. Ist das Kohlenoxydkalium nicht ganz rein gewesen, so hat der Alkohol etwas ausgezogen, eine braune Substanz, die ich für dieselbe halte, welche beim Abdampfen der Lösung eines Kohlenoxydkaliums von der Kaliumbereitung in der Mutterlauge zurückbleibt, deren Natur und Zusammensetzung noch unbekannt ist; doch kann ich so viel sicher

stellen, dass sie weder Rhodizonsäure noch Krokonsäure, aber viel freies Kali enthält.

Ueber die rhodizonsauren Salze.

Die rhodizonsauren Salze im Allgemeinen.

Die Verbindungen der Rhodizonsäure mit Basen sind in mancher Beziehung sehr interessant und sind von den krokonsauren Salzen schon dem Ansehen nach sehr verschieden. Ihre Farben sind Nüancen aus dem hellsten Rosen- und Carminroth bis ins tief Chocolatebraune, während die krokonsauren Salze aus dem lichtesten Gelb bis ins tiefste Gelbbraun ziehen; daher auch der Name Krokonsäure, und daher habe ich auch der Rhodizonsäure ihren Namen beigelegt. Das lichteste von ihnen ist das Barytsalz, welches eine schön rosenrothe oder hell carminrothe Farbe hat, so wie es sich auch bei den krokonsauren Salzen als das lichteste gelbe bisher zeigte. Diesem folgt an Farbe das Strontiansalz, welches ersteres aber an Pracht noch übertrifft und unter allen die schönste und lebhafteste Farbe, die kaum schöner in ihrer Art denkbar ist, besitzt.

Die Farben der übrigen Salze sind ebenfalls grösstentheils sehr schön carmin- oder carmoisinroth, wie das Zinnoxydulsalz, das Quecksilberoxydulsalz und das Bleisalz, besonders in verdünnten Lösungen und im frisch gefällten Zustande, überhaupt sind die Niederschläge desto heller, je feiner sie vertheilt sind, daher schöner, je verdünnter die Lösungen der Fällungsmittel sind, und daher auch heller im Anfange ihres Entstehens, als wenn sie sich durch's Sedimentiren schon verdichtet haben. Die dunkler als carminroth gefärbten Salze sind fast Nüancen aus Blutroth, wie z. B. das Kalisalz, welches gewöhnlich eine rein blutrothe Farbe hat, obwohl es auch, wenn eine verdünnte Kalilösung in eine verdünnte Lösung der Rhodizonsäure in Alkohol gebracht wird, einen schön kirschrothen Niederschlag bildet. Das Natronsalz ist dunkler, und noch dunkler das Lithion- und Ammoniaksalz, beide im frisch gefällten Zustande in carminroth übergehend, und das Bleisalz, Silbersalz, Quecksilberoxydulsalz, Zinnoxydulsalz stehen zwischen denen der Alkalien und den noch dunkleren, z. B. dem Kupfer- und Eisensalz. Fast schwarzbraun ist das Goldsalz,

welches später reducirt wird; eben so dunkel wird das Silber- und Bleisalz in grösserer und trockener Masse.

Ueber den Metallglanz der rhodizonsauren Salze.

Eine Eigenschaft dieser Salze, die sich zunächst an ihre ihnen eigenthümliche Farbe schliesst, ist der Glanz, den einige von ihnen besitzen. Er ist nicht anders als Metallglanz und verschieden von der Farbe des Salzes. Hierher gehört das Kalisalz, das Barytsalz, auch das Silbersalz und vielleicht noch andere, an denen ich ihn aber noch nicht bemerkte. Sammelt man das Kalisalz am Filter und trocknet es, so sieht man schon seinen blaugrünen Schimmer an der Oberfläche, polirt man aber das Pulver auf dem Papiere mit Achat, so tritt schon mit dem ersten Striche der schönste bläulich-grüne Metallglanz hervor, das Salz behält ihn auch, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, unverändert.

Das Barytsalz, am Filter gesammelt und getrocknet, hat einen gelbgrünen, ins Smaragdgrüne geneigten Glanz, welcher durch's Poliren mit Achat ebenfalls erhöht wird. Auch erhielt ich einen Niederschlag (mit Chlorbaryum in der alkoholischen Lösung der Säure entstanden), der schon unter dem Alkohol den Glanz zeigt, so dass dieser Niederschlag beim auffallenden Lichte wie Goldpulver, beim durchgehenden Lichte wie Carmin erschien. Bemerkungen in dieser Hinsicht hoffe ich auch bei anderen Salzen noch in Erfahrung zu bringen, sobald mir grössere Mengen werden zu Gebote stehen, so wie es mir auch dann möglich werden wird, die noch fehlenden Salze darzustellen; dann auch ihr Verhältniss von Säure und Base, dann ihre Löslichkeit u. s. w. näher zu prüfen. —

An der Luft sind die rhodizonsauren Salze im trocknen Zustande unveränderlich, ausser ihrer Farbe, welche gewöhnlich dunkler wird, aber nur weil sie compacter werden; auch das Licht hat keinen Einfluss auf sie.

Durch die Wärme werden sie noch lange vor dem Glühen zersetzt, indem sie gewöhnlich gar nicht, oder nur schwach und ruhig verglimmen, wodurch sie sich auch von den krokonsauren Salzen unterscheiden, von welchen die meisten im Momente der Zersetzung, dem Salpeter ähnlich, aber unter starkem Funkensprühen, verbrennen. Es bildet sich Kohle und

zuletzt bleibt die Base als Oxyd oder als kohlensaures Salz zurück; auch zuweilen das Metall. Im Wasser sind manche ziemlich leicht löslich, wie z. B. das Kali-, Natron-, Lithion-, Ammoniaksalz u. a.; manche schwer löslich, z. B. das Silber- und Kupfersalz; andere gar nicht löslich, z. B. das Baryt-, Blei- und Zinnsalz.

Die Farbe der Lösungen von den leicht löslichen ist tief orange, concentrirt fast rothbraun, stark gelb färbend; die Farbe wird bei einigen an der Luft bald ganz lichtgelb, ist die Lösung sehr verdünnt, fast farblos. Sie werden in krokonsaures und kleesaures Salz verwandelt; das ist der Fall bei den Salzen der Alkalien und ätzenden Erden. Es ist diess eine merkwürdige Eigenschaft einiger rhodizonsauren Salze, dass sie sich in ihren wässrigen Lösungen nicht lange als rhodizonsaure Salze erhalten.

Hierauf beruhte bisher die Gewinnung des krokonsauren Kali's bei der Kaliumbereitung, wie man bisher glaubte, dass nämlich aus der Lösung der schwarzen Materie, dem Kohlenoxydkalium, krokonsaures Kali beim langsamen Verdampfen in gelben Nadeln anschiesse, aber nicht beim schnellen Verdampfen, oder nur sehr wenig. Denn, wie schon oben gezeigt wurde, löst sich das Kohlenoxydkalium im Wasser unter Zersetzung des letztern und Kohlenwasserstoff- und Kohlenoxydgasentwicklung zu rhodizonsaurem Kali, welches, wenn es schnell abgedampft wird, als nicht krystallisirbares Salz eindickt; geschieht das Abdampfen aber langsam, so hat das rhodizonsaure Kali Zeit, sich in krokonsaures zu verwandeln (und kleesaures Kali), welches dann herauskrystallisirt, und daher man bei langsamem Verdampfen mehr krokonsaures Kali bekommt.

Die wässerigen Lösungen der rhodizonsauren Salze konnte ich bisher unter keiner Bedingung zum Krystallisiren bringen (vielleicht wegen der geringen Quantität), ausser dem Kalisalze, welches ich auf eine eigene Art krystallisirt erhielt; indem ich Kohlenoxydkalium durch wenig verdünnten Alkohol am Filter zersetzte und sich auf diese Weise langsam durch das Wasser des Alkohols die compacte schmierige Masse des Kohlenoxydkaliums in rhodizonsaures Kali verwandelte, ohne sich zu lösen (siehe bei rhodizonsaurem Kali).

Durch Verdampfen der wässrigen Lösungen diese Salze zu krystallisiren, wird nach meiner Meinung schwerlich gelingen; denn dampft man schnell ab, so ist die erste Bedingung zur Bildung regelmässiger Gestalten aufgehoben, und dampft man langsam ab, so werden viele zu Krokonaten (und Oxalaten). Die rhodizonsauren Salze enthalten wohl hygroskopisch gebundenes Wasser, welches nicht als Krystallwasser betrachtet werden kann; durch's Trocknen werden sie von diesem befreit und werden lichter, manche werden hierdurch dunkler.

Alkohol und Aether lösen manche rhodizonsaure Salze nicht auf; daher lässt dieser Umstand die Bereitung der reinen Säure mit durch Schwefelsäure gesäuerten Alkohol und Aether aus dem Kalisalze zu. Nimmt der noch nicht gesäuerte Alkohol etwas aus dem rhodizonsauren Kali auf, so war es nicht rein, und ist es gelb, so hat es entweder krokonsaures Kali (der Alkohol nahm die Krokonsäure auf), oder es enthält die braune kohlige Mutterlauge. Bleibt ungesäuerter Alkohol ungefärbt und reagirt er alkalisch, so hat es Kali, was selten der Fall ist, wenn das rhodizonsaure Kali schon öfter mit Alkohol am Filter, zur gänzlichen Befreiung der braunen Mutterlauge, der das Kali anhängt, gewaschen wurde.

Darstellung der Salze.

Die schwer oder gar nicht löslichen rhodizonsauren Salze können entweder durch doppelte Wahlanziehung aus dem Kalisalze dargestellt werden, oder auch durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base, aber dieses Letztere ist nur nothwendig bei den im Wasser löslichen, wo dann die reine Säure im Alkohol gelöst angewendet wird. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man ein Chlorid oder Acetat im Wasser oder Alkohol gelöst zur alkoholischen Lösung der Säure bringt; Sulfate eignen sich hierzu am wenigsten. Auch zeigt sich die wahre Farbe des Salzes bei den aus Chloriden und Acetaten dargestellten am schönsten, wie z. B. beim Baryt- und Strontiansalz. Mehrere Metallsalze sind im Alkohol löslich, und zwar gewöhnlich mit rothgelber Farbe, und diese könnte man durch Abdampfen der Lösung noch am leichtesten krystallisiren. In vielen Fällen reicht jedoch die Lösung des

rhodizonsauren Kali's hin, um die im Wasser unlöslichen Salze darzustellen.

I. Rhodizonsaure Alkalien.

Dargestellt werden sie durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base. Die Farbe zieht aus dem hell Blutrothen bis ins tief Carmoisinrothbraune: das lichteste ist das Kalisalz, dann kommt das Lithionsalz, dann das Natronsalz und endlich das dunkelste, das Ammoniaksalz. Im Wasser sind sie löslich, ihre Lösung wird durch Stehenbleiben in krokonsaure und kleesaure Salze umgewandelt. Ein Ueberschuss der Base verändert ihre rothe Farbe sogleich in eine gelbe, und sie werden augenblicklich in diese zwei Salze zersetzt. Sie sind nicht krystallisirbar. Am Kalisalz bemerkt man besonders, wenn es polirt wird, einen blaugrünen Metallglanz.

Rhodizonsaures Kali

bildet sich, wenn das Kohlenoxydkalium der Luft ausgesetzt wird, oder wenn es im Wasser gelöst wird, wo sich im ersten Falle seine schwarze Farbe in eine blutrothe verwandelt, im zweiten Falle sich eine tief rothgelbe Lösung bildet.

Dieses Salz ist es, welches schon L. Gmelin unter den Producten der Kaliumbereitung unter dem cochenillrothen Pulver erwähnt, wo es entsteht, wenn das schwarze Product bei der Kaliumbereitung der Luft ausgesetzt wird. Gmelin bemerkte diese Farbenveränderung, wenn er das schwarze Product (Kohlenoxydkalium) ins Wasser brachte, wo er ein cochenillrothes (eigentlich blutrothes) Pulver im Wasser vertheilt bemerkte, wo er sagt: „Wenn man die schwarze Materie in Wasser bringt, so färbt sich dieses roth," wo er aber auch die Vermuthung aussprach, dass diese Färbung von einem im Wasser fein zertheilten rothen Pulver herrühren mag, was wirklich so ist. Auch beschreibt Gmelin in seiner Abhandlung eine rothe Substanz; diese ist nichts Anderes als ein Gemenge, welches von rhodizonsaurem Kali roth gefärbt wird; er giebt dort auch das Verhalten der Lösung dieser rothen Substanz im Wasser zu einigen Reagentien an, welche Niederschläge aber von meinen grösstentheils verschieden waren. Am Ende seiner Abhandlung spricht er

die Vermuthung aus, dass es möglich sei, dass dieses rothe Pulver eine von der Krokonsäure verschiedene Säure enthalte, in Verbindung mit Kali. Mir ist es gelungen nachzuweisen, dass dieses rothe Pulver rhodizonsaures Kali ist, dessen reine Darstellung aus den Producten der Kaliumbereitung jedoch Schwierigkeiten unterliegt.

Um es ganz rein darzustellen, wird reine Rhodizonsäure in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von Aetzkali gesättigt, wo es als ein schön blutrother Niederschlag zu Boden fällt; wird es am Filter gesammelt und getrocknet, so stellt es ein dunkelrothes Pulver dar.

Bereitung des rhodizonsauren Kali's aus dem Kohlenoxydkalium.

Um auch Andere in den Stand zu setzen, das bei der Bereitung des Kaliums als Nebenproduct erhaltene Kohlenoxydkalium zu rhodizonsaurem Kali zu benützen, will ich kurz das Verfahren angeben, dessen ich mich bediente, diese nicht ganz mühelose Arbeit zu vollbringen.

Das Kohlenoxydkalium aus den vorgelegten Flaschen, wie ich sie bei Gewinnung des Kohlenoxydkaliums beschrieben habe, ist ziemlich rein und braucht nur, nachdem das Bergöl aus ihnen entfernt wurde, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt zu werden, wo es sich dann bald in ein hellrothes Pulver verwandelt. Nie darf man es zu lange stehen lassen, weil dann durch das Zerfliessen des aus in einzelnen Stückchen vorhandenen Kaliums gebildeten Aetzkali's die bekannte Zersetzung bewirkt wird, wo man dann ein Gemenge von gelber und rother Substanz bekommt.

Diess hellrothe Pulver wird nun wie folgt gesammelt: vom Glase lässt es sich schwer trennen, wenn man es nur so, wie es ist, sammeln will, da es vom Bergöl befeuchtet ist. Es ist daher am besten, es mit mehr Bergöl abzuwaschen, wo es sich in diesem vertheilt und man es dann am Filter sammelt und durch Pressen zwischen Löschpapier hiervon bis auf etwas Weniges befreit. Dann zertheilt man es in starkem Alkohol und erneuert den Alkohol öfter, und zwar so lange, bis er durch Wasserzusatz kein Bergöl mehr ausscheidet, und so gelingt es, das Kalisalz rein zu erhalten. Oder:

2. Man spült mit wenig destillirtem Wasser von den Wänden des Glases das rothe Pulver ab, wo sich schnell eine gesättigte Lösung bildet, welche das rhodizonsaure Kali vom Glase vollkommen abspült, das sich in der Lösung zu Boden setzt; man filtrirt schnell und wäscht am Filter mit Alkohol das Wasser weg.

Wenn der Alkohol beim Waschen gelb durchgeht oder alkalisch reagirt, so ist im ersten Falle die braune Substanz, die sich wohl seltener in den Flaschen findet, vorhanden gewesen, oder es ist im zweiten Falle noch Aetzkali vom freien Kalium vorhanden; daher muss mit Alkohol so lange gewaschen werden, bis dieser aufhört alkalisch zu reagiren und bis er farblos durchgeht.

Mehr Arbeit macht das Kohlenoxydkalium, welches sich in der kupfernen Vorlage findet, weil es viel kohlige braune Substanz und viel fein zertheiltes Kalium enthält, obwohl der grösste Theil schon durch's Schlämmen entfernt wurde (siehe bei Kohlenoxydkal.) Man kann es nicht gleich der Luft aussetzen, da sich das beigemengte Kalium zu Aeztkali oxydirt, welches das sich zugleich bildende rhodizonsaure Kali sogleich zersetzt, wie schon öfter erwähnt wurde; daher färbt sich diessfalls die Masse auch nicht roth, sondern gelb.

Hat man nun so viel als möglich das beigemengte Kalium durch's Schlämmen mit Bergöl entfernt, so wird das Kohlenoxydkalium vom Bergöl getrennt, was überdiess auch schnell geschehen muss; dann giesst man in kleinen Portionen schwachen Alkohol hinzu, wobei die Zersetzung zwar langsam geschieht, aber doch entzündet sich oft das beigemengte Kalium und die andern entweichenden Gase. Durch erneutes Waschen mit Alkohol wird nun das Bergöl, das Aetzkali und die braune Mutterlauge gelöst, und es muss der Alkohol so lange erneut werden, als er noch viel von den genannten Substanzen aufnimmt. Dann wird die Masse in dünnen Schichten, am besten in einem offenen Glase an den Wänden vertheilt, der Luft ausgesetzt, wo die Verwandlung vollständig geschieht, und wo die lichtrothe Färbung zum Vorscheine kommt. Gut ist es, noch öfter mit Alkohol zu waschen und dann zu trocknen. Bei der ersten Behandlung des Kohlenoxydkaliums mit Alkohol wird jenes zu einem schwarzen Brei; wird er schnell auf's Filtrum

gebracht und hier mit Alkohol gewaschen, so erhält er sich manchmal im Innern der Masse schwarz und bleibt es auch getrocknet, welches ich nur der gröbern Consistenz der einzelnen Theilchen zuschreibe; denn wird das so erhaltene schwarz aussehende rhodizonsaure Kali zu Pulver gerieben, so ist dieses schön roth. Ich habe gefunden, dass, wenn das Kohlenoxydkalium nicht zu lange mit Alkohol geschüttelt wird, wo freilich noch die verunreinigenden Stoffe da sind, und wenn man es schnell trocknet, dann zwischen den Fingern sanft zerreibt und in Alkohol vertheilt, es aus lauter einzelnen kleinen schwarzen Krystallen zu bestehen scheint, welche einen blaugrünen Metallglanz besitzen; werden sie zu Pulver gerieben, so erscheint das Pulver roth und ist nichts als rhodizonsaures Kali.

Ich schreibe daher die dunkle Farbe der glatten Begrenzung der einzelnen Theilchen und dem blaugrünen sehr dunkeln Metallglanze zu. Es bilden sich also diese Krystalle aus dem nicht krystallisirten Kohlenoxydkalium während der Zersetzung. So viel ich sehen konnte, glaube ich nicht zu irren, wenn ich behaupte, dass diese Krystalle dem hemiprismatischen Systeme angehören.

Ich versuchte auch, statt der ersten Portion Alkohol blosses Wasser zur Zersetzung zu nehmen, aber diess geht schlecht; denn die Zersetzung geschieht zu schnell, es erfolgt immer starke Entzündung, mit grossem Verluste verbunden, und dann wird auch leicht und bald ein Theil des rhodizonsauren Kali's in seine Producte zersetzt, welche dann von ersterem nicht zu trennen sind.

Weniger Schwierigkeiten, aber mehr Gefahren unterliegt die Gewinnung des rhodizonsauren Kali's aus jenem Kohlenoxydkalium, welches man absichtlich darstellt, aus Pottasche und Kohle im Kaliumapparate, ohne in die kupferne Vorlage Bergöl zu geben. Es befindet sich eine grosse Menge Kalium in selbiger, und es drohte mir einigemal bei kleinen Mengen, die von selbst explodirten und die Gefässe zertrümmerten, bedeutende Gefahr. Die Behandlung kleiner Mengen auf einmal mit Alkohol, um sie zu zersetzen, geschieht dann so wie es beschrieben wurde. Doch kann man das rhodizonsaure Kali früher rein erhalten, schon desshalb, weil sich das Kohlenoxydkalium

trocken in der kupfernen Vorlage vorfand. Hat das rhodizonsaure Kali trotz dem, dass es fein genug zertheilt ist, keine schöne rothe Farbe, so enthält es noch etwas Weniges von der braunen Substanz, wovon man sich überzeugt, wenn man das rhodizonsaure Kali auf dem Filter mit sehr wenig Wasser wäscht, wo dieses zuerst die braune Substanz aufnimmt, deren Lösung gelbbraun ist. Ist dieses der Fall, so wäscht man schnell mit wenig Wasser, bis dieses schon rothgelb durchzugehen anfängt, und entfernt zuletzt schnell durch Alkohol das Wasser, wo dann das rhodizonsaure Kali als ein schön rothes Pulver auf dem Filter bleibt und hernach getrocknet wird.

Eigenschaften des rhodizonsauren Kali's.

Das rhodizonsaure Kali ist geruch- und geschmacklos und färbt den Speichel stark gelbroth; es fühlt sich sammtartig an. Im Wasser ist es leicht löslich, im Alkohol und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung ist tief rothgelb, stark gelb färbend; bleibt sie einige Stunden stehen, so wird sie blassgelb, und ist die Lösung verdünnt, obwohl dennoch intensiv gefärbt, so wird sie fast farblos. Die Ursache hiervon ist, dass, wie ich schon oft erwähnte, das rhodizonsaure Kali in krokonsaures Kali zerfällt. Trocken ist es an der Luft unveränderlich, durch eine höhere Temperatur wird es zersetzt, es verliert seine Farbe, wird grauschwarz, und endlich bleibt kohlensaures Kali zurück. Durch starke Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wird die Lösung entfärbt, indem das Salz zersetzt wird.

Verhalten gegen andere Reagentien.

Aetzkali und Ammoniak färbt es licht und verwandelt es augenblicklich in krokonsaures und kleesaures Kali; Schwefelwasserstoffammoniak bewirkt beim Stehen einen violetten Niederschlag von rhodizonsaurem Ammoniak.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen häufigen carmoisinrothen Niederschlag, der bald fast ganz schwarz wird.

Salpetersaures und essigsaures Bleioxyd geben einen eben so gefärbten Niederschlag, der auch dunkler wird.

Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt oder Barytwasser geben einen schön carmoisinrothen Niederschlag.

Zinnchlorür einen eben solchen Niederschlag, der dann dunkler wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt es fast blutroth; der Niederschlag wird dann dunkler und endlich gelbbraun.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen dunkeln Niederschlag, der nicht so schön gefärbt ist.

Aus Goldchlorid wird mettalisches Gold als schwarzes Pulver gefällt.

Salpetersaures Wismuthoxyd giebt einen ins Blassrothe ziehenden Niederschlag, wenn die Lösung concentrirt ist; der Niederschlag wird schnell weiss; in verdünnter Auflösung giebt es die blosse Reaction des Wassers.

Magnesium- und Calciumchlorid geben nichts.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt in sehr concentrirter Lösung einen chocolatebraunen Niederschlag.

Strontiumchlorid bewirkt einen in grösserer Masse kirschrothen Niederschlag; die einzelnen Flocken sind rosenroth; trocknet der Niederschlag an den Glaswänden, so sieht man seinen gelbgrünen Metallglanz.

Kalkwasser giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Essigsaurer Kalk giebt einen dunkelrothen Niederschlag.

Die Zusammensetzung des rhodizonsauren Kali's, dessen Analyse ich schon oben bei der Rhodizonsäure anführte, ist folgende:

Es besteht in 100 Theilen aus 61,962 Kali und 38,038 Rhodizonsäure, oder aus 1 At. Rhodizonsäure und 2 At. Kali; sein Atom wiegt 1909,146. Seine Formel ist $2\,\dot{K} + \ddot{\ddot{C}}_3$.

Rhodizonsaures Natron. Es wird erhalten, wenn man die reine Säure, in starkem Alkohol gelöst*), mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron zusammen bringt, wo es ein dunkel carmoisinrothes Pulver bildet, welches auf dem Filter mit Alkohol gewaschen wird, um es von überschüssigem Natron zu befreien.

Trocken stellt es ein licht chocolatebraunes Pulver dar, im Wasser ist es leicht mit rothgelber Farbe löslich, die Lösung zerfällt, der Luft ausgesetzt, in krokonsaures und kleesaures Natron und wird blass, so wie es beim Kalisalz der Fall ist.

*) Wenn das Lösungsmittel der Säure ausgelassen ist, so ist immer alkoholische Lösung zu verstehen.

Ob sich bei der Sodiumbereitung auch ein Kohlenoxydsodium bildet, ist noch ungewiss, aber doch wahrscheinlich, und ich werde zu seiner Zeit die Beobachtungen hierüber nachtragen.

Rhodizonsaures Lithion. Dieses wird erhalten durch Fällen der Säure, in Alkohol gelöst, mit Aetzlithion oder mit dem Chlorid, welches schwerer geht. Es ist dunkel carmoisinroth und im Wasser mit rothgelber Farbe löslich. Die Lösung wird an der Luft sehr blass und etwas trübe, indem sich ein licht violettes Pulver theils auf der Oberfläche, theils am Boden absetzt; übrigens werden dieselben Producte gebildet, wie beim Kali und Natron.

Rhodizonsaures Ammoniak wird durch Fällen der Säure mit wässrigem Ammoniak erhalten. Es ist dunkel carmoisinroth, trocken ist's chocolatebraun, etwas dunkler als das Natronsalz, im Wasser leicht löslich; der Luft ausgesetzt, bilden sich dieselben Producte, wie bei den vorigen.

Bemerkenswerth ist es, dass auch aus einer Lösung von rhodizonsaurem Kali mittelst Schwefelwasserstoffammoniak rhodizonsaures Ammoniak als violettes Pulver ausgeschieden wird, wogegen Aetzammoniak die rhodizonsaure Kalilösung entfärbt, indem es ähnlich wirkt wie Aetzkali auf das Kalisalz.

II. Rhodizonsaure Erden.

Sie können theils durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure und Base, theils aus ihren Chloriden oder Acetaten dargestellt werden, die Farbe tritt durch Zersetzung der letzteren schöner hervor. Unter ihnen befinden sich die am schönsten gefärbten Salze. Ihre Löslichkeit im Alkohol und Wasser ist verschieden. Am Baryt- und Strontiansalz bemerkt man auch einen gelbgrünen Metallglanz, der sich aber auch öfters schon bei dem im Alkohol noch vertheilten Niederschlage zeigt, was bei den Alkalien der Fall nicht ist.

a) Alkalische Erden.

Rhodizonsaure Baryterde.

1. Wird am besten dargestellt, wenn man in die reine Säure Chlorbaryum tropft, wo die Färbung der Flüssigkeit und der Niederschlag erst in einer Weile entsteht; die Farbe des Niederschlags ist dann sehr schön carminroth, wie man ihn mittelst

Barytwasser nicht hervorbringen kann. Lässt man ihm während der Ausscheidung Ruhe, so ist der Niederschlag im Alkohol bei auffallendem Lichte wie Goldpulver glänzend; am Filter oder am Glase getrocknet, zeigt der rhodizonsaure Baryt immer schönen grüngelben Metallglanz, oft ist er am Filter schön grün.

2. Man kann auch die Lösung des Kalisalzes mit Barytsalz fällen, der Niederschlag aber findet hier wegen der doppelten Wahlanziehung schnell statt und hat eine dunklere Farbe, die bei grösserer Masse mehr ins Kirschrothe zieht. Der rhodizonsaure Baryt ist weder im Alkohol und Aether noch im Wasser löslich. Er erhält sich an der Luft unter Flüssigkeit und trocken unverändert und wird nicht krokonsauer, ausser wenn Barytwasser im Ueberschuss zugesetzt wird, wo sich seine rothe in eine sehr blassgelbe Farbe verwandelt.

Rhodizonsaure Strontianerde. Wird Strontiumchlorid in eine alkoholische Lösung der Säure geschüttet, so entsteht ein häufiger intensiv carmoisinrother Niederschlag, der sich nach und nach, bis die Zersetzung vollständig ist, intensiver färbt, so dass man nun mit Recht behaupten kann, dass es kaum ein schöner gefärbtes Salz gebe, als dieses ist. Mit kohlensaurer Strontianerde geschieht die Zersetzung sehr langsam und nicht vollständig, weil das bereits gebildete Salz über das übrige eine Kruste bildet, und die Farbe ist dann matt. Aus dem Kalisalze gefällt, zeigt es den Metallglanz schon, wenn sich ein Häutchen auf der Flüssigkeit bildet, oder am Glase wie beim Baryt.

Der rhodizonsaure Strontian ist im Wasser schwer löslich und im Alkohol unlöslich.

Rhodizonsaure Kalkerde. Diese kann sowohl mit Kalkwasser und dem Kalisalze als auch der reinen Säure dargestellt werden. Mit essigsaurem Kalk und der Säure, wenn man eine Lösung des erstern in diese tropft, ist der Niederschlag wegen der feinern Zertheilung licht blutroth.

Die Farbe ist tief carmoisinroth, durch einen Ueberschuss an Kalkwasser wird er blassgelb; er ist im Wasser löslich, aber nicht im Alkohol.

Rhodizonsaure Talkerde wird erhalten durch unmittelbares Zusammenbringen, am besten aber, wenn in die alkoholische

Lösung der Säure essigsaure Talkerde geschüttet wird. Sie ist schön granatroth. Im Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich.

b) Eigentliche Erden.

Rhodizonsaure Thonerde. Durch unmittelbares Zusammenbringen geht es nicht gut, am besten wird das Acetat zu ihrer Darstellung angewandt, doch ist ihre Darstellung schwieriger. Sie ist ein rothbraunes Pulver. Im Alkohol und Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Rhodizonsaure Beryllerde ist ein granatbraunes Pulver und wird erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säuren mit essigsaurer Beryllerde. Im Alkohol und im Wasser ist sie leicht löslich.

Rhodizonsaure Zirkonerde. Durch unmittelbares Zusammenbringen gelingt ihre Darstellung besser als mit dem Acetat. Ihre Löslichkeit im Wasser und Alkohol ist bedeutend. Aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen erhalten, ist sie tief granatbraun; durch unmittelbares Zusammenbringen erhält man sie als ein dunkel carmoisinrothes Pulver.

III. Rhodizonsaure Metalloxyde.

Ihre Darstellung ist oft mit Schwierigkeiten verbunden, während die der Alkalien und Erden es nicht ist; denn einige sind auch im Alkohol löslich, doch gelingt es manchmal in der Lösung der Säure mit einer nicht überschüssigen Menge (wo dann durch den Alkohol das angewendete Salz herausfiele) einen Niederschlag zu bekommen, und ein Theil bleibt gelöst. Die Lösung kann man jedoch abdampfen, ohne dass sich ein Krokonat bildet. Ihre Farben sind ebenfalls verschieden, doch meistens dunkler als jene der Alkalien und Erden. Als im Wasser unlöslich zeigen sich: das Wismuth-, Blei- und Quecksilbersalz; das Silber- und Cadmiumsalz sind etwas löslich, von den übrigen sind fast alle im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Rhodizonsaures Ceroxyd lässt sich durch unmittelbares Zusammenbringen darstellen. Das Oxyd verbindet sich mit der Säure bald, aber die Verbindung löst sich sogleich im Alkohol; dieser wird verdampft und hinterlässt das rhodizonsaure Ceroxyd als eine unkrystallisirte purpurrothe Masse. Es ist im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Rhodizonsaures Manganoxydul lässt sich aus der Säure und dem Acetate darstellen; es ist roth und ist im Alkohol und Wasser mit gelber Farbe löslich.

Rhodizonsaures Zinkoxyd. Durch unmittelbares Zusammenbringen wird das Oxyd bald roth und löst sich im Alkohol der Säure gelb.

Rhodizonsaures Kobaltoxyd lässt sich durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure, in Alkohol gelöst, mit salpetersaurem Kobaltoxyd darstellen, wo ein carmoisinrothes Pulver fällt, der grössere Theil löst sich mit rother Farbe im Alkohol; abgedampft ist es dunkel rosenroth; auch im Wasser ist es löslich.

Rhodizonsaures Nickeloxyd ist braun und im Wasser und Alkohol löslich.

Rhodizonsaure Eisenoxyde. Durch Zusammenbringen der Salze mit der Säure fällt ein Theil und ist braun, ein anderer grösserer Theil bleibt mit brauner Farbe gelöst; auch im Wasser sind sie löslich.

Rhodizonsaures Cadmiumoxyd, durch doppelte Wahlanziehung darstellbar, ist matt röthlich-braun, wird bald bläs„ser; im Wasser ist es etwas weniges löslich.

Rhodizonsaures Bleioxyd wird dargestellt, indem man eine Lösung von rhodizonsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd fällt; es ist im fein vertheilten Zustande dunkel carmoisinroth; wenn es gesetzt ist, so ist es licht chocolatefarben; die Farbe verändert sich beim Stehenbleiben unter der Flüssigkeit in eine schwarzbraune; trocken bleibt es unverändert. Im Wasser und Alkohol ist es unlöslich.

Dieses Salz ist es, welches ich zur Analyse der Krokonsäure verwendete. Es besteht aus 85,500 Bleioxyd und 14,500 Rhodizonsäure oder aus 1 Atom Rhodizonsäure und 3 Atomen Bleioxyd. Seine Formel ist $3\,\dot{P}b + \ddot{\dot{C}}_3\,(C_3\,O_5)$.

Rhodizonsaures Wismuthoxyd. Durch Fällen des salpetersauren Wismuths mit der Säure erhält man einen blassgelben Niederschlag, von dem ich aber vermuthe, dass er durch die ausgeschiedene Salpetersäure plötzlich verändert wurde, vielleicht krokonsauer ward; lässt man ihn länger unter der Flüssigkeit stehen, so wird er fast weiss.

Rhodizonsaures Uranoxyd. Ich erhielt es durch Fällen

des Nitrats mit der Säure, in Alkohol gelöst, als ein hell blutrothes Pulver, welches sich im Alkohol und Wasser leicht löst.

Rhodizonsaures Kupferoxyd, durch doppelte Wahlanziehung aus dem Kalisalz darstellbar. Es ist chocolatebraun und im Wasser löslich.

Rhodizonsaures Silberoxyd wird ebenfalls durch doppelte Wahlanziehung aus dem Kalisalze dargestellt, da es im Wasser fast unlöslich ist. Es ist so wie das Bleisalz gefärbt, wird an der Luft schwarz und in dünnen Schichten, z. B. auf Glas, wird es violett; Wasser löst es in sehr geringer Menge auf.

Rhodizonsaures Quecksilberoxydul, durch Fällen des Kalisalzes mit dem Acetate oder Nitrate darstellbar; es ist dunkel carmoisinroth, wird aber bald braun und endlich gelb, wenn es unter der Flüssigkeit stehen bleibt; im Wasser und Alkohol unlöslich.

Rhodizonsaures Quecksilberoxyd wird eben so erhalten, ist aber gleich röthlich-braun gefärbt und wird bald gelb; es ist ebenfalls unlöslich.

Rhodizonsäure und Molybdänoxyd. Molybdänsaures Ammoniak wird von der Rhodizonsäure gelb gefällt; ob es nun wirklich eine Verbindung vom Oxyd mit Rhodizonsäure ist, kann ich noch nicht bestimmen.

Rhodizonsaures Telluroxyd. Beim unmittelbaren Zusammenbringen der Base und der Säure färbt sich erstere bald roth und löst sich in Alkohol, welcher abgedampft das rothe Salz zurücklässt.

Rhodizonsaures Titanoxyd. Dasselbe wie bei dem Telluroxyde. — —

Rhodizonsaures Zinnoxydul und -oxyd. Eine Lösung vom Kalisalze wird durch ein Zinnoxydulsalz carmoisinroth gefällt; es ist im Wasser etwas, im Alkohol nicht löslich. Das Zinnoxydsalz ist dunkler.

IV. Verbindungen mit organischen Basen.

Auch mit organischen Basen lässt sich die Rhodizonsäure verbinden, theils aus den Salzen dieser Basen, theils durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base. Alle, die ich darstelle, sind hyacinthroth gefärbt, in Alkohol

und Wasser leicht und mit rothgelber Farbe löslich Die Lösungen bilden abgedampft eine starre klare homogene Masse.

Ich verband das *Morphin*, *Strychnin*, *Chinin*, *Cinchonin*, *Atropin*, *Emetin* und *Veratrin* mit der Rhodizonsäure.

II.

Ueber die krokonsauren Salze.

Der zweite Theil der Schrift von Dr. Heller, welcher der Inhalt vorstehender Abhandlung entnommen ist, handelt von der Krokonsäure und ihren Salzen. Der Verfasser hat die Analyse der Krokonsäure wiederholt und ganz mit Liebig's Analyse übereinstimmende Resultate erhalten, nach welchen die Krokonsäure C_5 O_4 ist.

Den Schluss macht eine Beschreibung der krokonsauren Salze, welche wir hier im Auszuge folgen lassen.

Die krokonsauren Salze im Allgemeinen.

Sie sind meist hellgelb, einige gelbroth, andere gelbbraun, welche letztere Farbe nur bei einigen löslichen erscheint. Die löslichen krokonsauren Salze sind durch langsames Abdampfen zum Krystallisiren zu bringen, wobei sie Krystalle mit interessanten Combinationen bilden.

Bei den rhodizonsauren Salzen erwähnte ich den Metallglanz einiger; auch mehrere von den krokonsauren Salzen besitzen selbigen, nur mit dem doppelten Unterschiede, dass sich dieser Glanz nur bei einigen krystallisirten krokonsauren Salzen und zwar mit schön violettblauer Farbe zeigt, und nicht bei einem Pulver, was bei den rhodizonsauren Salzen der Fall ist; auch ist der Glanz der letzteren grün. Die Krystalle, welche diesen blauen Glanz zeigen, sind beim durchfallenden Lichte, gelb oder braun, und beim auffallenden Lichte werfen sie das blaue Licht zurück, z. B. das Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Mangansalz.

An der Luft sind die krokonsauren Salze sowohl im trokkenen als im gelösten Zustande unveränderlich. Auch das Licht hat keinen verändernden Einfluss auf sie.

Durch gelinde Wärme verlieren sie ihr Krystallwasser. Die krystallisirten werden lichter, bei höherer Temperatur wer-

den sie gewöhnlich unter heftigem Sprühen und Verpuffen zersetzt und in kohlensaure Salze verwandelt.

Im Wasser sind viele löslich, einige unlöslich. Die löslichen krystallisiren beim langsamen Verdampfen oft in deutlichen, glatten und durchsichtigen Krystallen. Die Lösung der krokonsauren Salze verändert sich, wenn man sie länger an der Luft stehen lässt, nicht, was sie von einigen rhodizonsauren Salzen unterscheidet. Im Alkohol und Aether sind mehrere löslich, besonders die der Metalloxyde.

Darstellung der Salze.

Durch doppelte Wahlanziehung können die schwer oder unlöslichen aus dem Kalisalze, welches man gewöhnlich durch Veränderung einer Lösung von rhodizonsaurem Kali durch die Kaliumbereitung am meisten erhält, dargestellt werden. Auch von den löslichen können einige so dargestellt werden, indem dann das krokonsaure Salz beim Verdampfen in Krystallen anschiesst. Viele werden bereitet durch Zusammenbringen des Acetats mit einer Lösung der Krokonsäure in Alkohol, manche durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base.

I. Krokonsaure Alkalien.

Sie werden am besten durch unmittelbares Zusammenbringen der Säuren und Base dargestellt, der Niederschlag wird gelöst und dann krystallisirt. Im Wasser sind sie leicht löslich, die Lösung wird an der Luft nicht verändert. In Alkohol und Aether ist das Kalisalz ganz unlöslich.

Krokonsaures Kali. Es wird in grösserer Menge erhalten, wenn man das unreine Kohlenoxydkalium von der Kaliumbereitung in Wasser löst, wo die Lösung des gebildeten rhodizonsauren Kali's beim langsamen Abdampfen in krokonsaures Kali verwandelt wird, welches in orangegelben Krystallen anschiesst. Fängt schon kleesaures Kali zu krystallisiren an, so wird die Mutterlauge abgegossen, die Krystalle von krokonsaurem Kali werden im Wasser gelöst und wieder krystallisirt und die Mutterlauge wird entfernt; sie enthält kleesaures Kali und viel von der braunen Substanz. Dieses wird nun so oft wiederholt, bis eine Probe von gepulvertem krokonsaurem Kali, mit starkem Alkohol behandelt, diesen nicht mehr bräunlich-

gelb färbt, wo diessfalls noch etwas Weniges von der braunen Substanz zugegen wäre. Auch kann man es durch Fällen der reinen in Alkohol gelösten Säure mittelst Aetzkali, dann Lösen des Niederschlags und Krystallisiren erhalten.

Das krokonsaure Kali bildet sich immer, wenn eine Lösung von rhodizonsaurem Kali eine Zeit stehen gelassen wird; die Theorie der Veränderung ist früher angegeben.

Das krokonsaure Kali krystallisirt gewöhnlich in kleinen orangegelben Nadeln. Ich erhielt einige von ausgezeichneter Länge, welche über 2 Zoll betrug. Ihre Grundform ist eine rhombische Säule, deren Winkel 126° und 32° nach Herrn Prof. Presl's und meiner Messung betrugen. Nach Gmelin 106° und 74°. Durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten entstehen sechsseitige Säulen mit 2 Winkeln von 106° und 4 Winkeln von 127° (Gmelin). Es besitzt starken Glanz und ist durchsichtig oder durchscheinend. Sein Gehalt an Krystallwasser beträgt nach Gmelin 14,8%.

Im Wasser ist es leicht löslich, heisses Wasser löst eine bedeutend grössere Menge auf, wo beim Erkalten der Ueberschuss herauskrystallisirt.

Im starken Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei mässiger Wärme oder auch schon durch die Strahlen der Sonne verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, werden blassgelb und sind leichter zerreiblich. Bei höherer Temperatur, die bei weitem noch nicht die Glühhitze erreichte, wird es unter lebhaftem Verglimmen zersetzt; es bleibt eine kohlige lockere Masse zurück: durch grössere Hitze bleibt ein Rückstand von kohlensaurem Kali.

Chlor verändert das trockene Salz selbst unter Mitwirkung von gelinder Wärme nicht; aber lässt man Chlorgas durch eine wässrige Lösung des krokonsauren Kali's streichen, so wird sie sogleich entfärbt und lässt abgedampft eine weissliche Salzmasse zurück, welche Bleizucker und Barytwasser blassgelb fällt.

Wird Jod mit einer Lösung von krokonsaurem Kali erwärmt, so wird nur etwas von ersterem gelöst, und nach Anwendung von Reagentien zeigt sich keine Veränderung.

Bemerkenswerth ist das Verhalten gegen Salpetersäure. Wenn die Krystalle mit Salpetersäure zusammenkommen, so

entsteht ein ziemlich starkes Aufbrausen, und es bildet sich eine farblose Auflösung; eben so wird die Lösung des krokonsauren Kali's durch die Salpetersäure verändert.

Gmelin hat das Gas, welches sich hier entwickelt, aufgefangen, aber mit viel atmosphärischer Luft vermischt erhalten, so dass er keine weitere Untersuchung hiermit vornehmen konnte. Er verwendete hierzu 0,039 Grm. des Salzes und erhielt 0,72 Kubikcentimeter an Gas bei 0° C. und 0,76 Meter Druck.

Kali absorbirte nicht 0,1 Kub.-Ctm., und der Rest verhielt sich wie Luft. Das Gas, durch einen zweiten Versuch erhalten, gab auch mit Kalkwasser keine deutliche Reaction auf Kohlensäure. Durch's Abdampfen der entfärbten Lösung bekommt man keinen deutlichen Salpeter, sondern eine krystallinische gelbweisse Salzmasse, welche, wenn sie mehr erhitzt wird, gelb, dann braun und endlich schwarz wird und mässig verpufft. Im Wasser ist die unzersetzte Salzmasse löslich, die Lösung ist farblos, sie wird durch Kali gelb, giebt mit Baryt und Kalkwasser, dann Bleizucker reichliche blassgelbe Flocken, mit salpetersaurem Queksilberoxydul eine stärkere, mit Silbersalz eine schwächere weisse Trübung.

Der Niederschlag, mit Kalkwasser erhalten, löst sich leicht in destillirtem Essig, daher hat sich keine Kleesäure gebildet. Durch Kali wurde eine gelbe Färbung bewirkt, allein diese verschwindet wieder durch Einwirkung der Luft; daher kann sich durch Sättigung der Salpetersäure das ursprüngliche Salz nicht wieder hergestellt haben, so wie auch das Aufbrausen des krokonsauren Kali's mit der Salpetersäure dagegen spricht. Gmelin spricht die Vermuthung aus, dass sich durch oxydirende Einwirkung der Salpetersäure eine andere verwandte Säure bilden mag, zugleich mit salpetersaurem Kali.

Verhalten gegen Reagentien.

1. Salzsäure,
2. Schwefelsäure,
3. Kalilösung und
4. Ammoniak bewirken keine merkliche Veränderung.
5. Barytwasser und Chlorbaryum geben einen häufigen licht schwefelgelben pulverigen Niederschlag, der sich nach

Gmelin in Salzsäure ganz lösen soll, aber er löst sich nur zum Theil mit gelblicher Farbe; es bleibt ein weisser Rückstand, der in Salzsäure ganz unlöslich ist, aber im Wasser ist er sehr leicht löslich, welche Erscheinung ich bis jetzt ohne Erklärung lassen muss.

6. Calciumchlorid giebt gleich Anfangs einen geringen körnigen Niederschlag, nach einer Weile schiessen Krystalle von krokonsaurem Kalk an, welche im Wasser schwer löslich sind.

7. Kalkwasser giebt auch nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag.

8. Zinnchlorür giebt einen häufigen orangen Niederschlag.

9. Zinnchlorid keinen Niederschlag.

10. Essigsaures Bleioxyd fällt es hellgelb, im Wasser ist der Niederschlag unlöslich, aber in Salzsäure ohne Farbe löslich.

11. Salpetersaures Quecksilberoxydul und

12. Salpetersaures Quecksilberoxyd geben einen schön gelben Niederschlag.

Der Niederschlag mit dem Oxydulsalze ist nicht so leicht in Salpetersäure löslich, jedoch in grösserer Menge ebenfalls zu einer farblosen Flüssigkeit; ferner ist der Niederschlag im Anfange des Entstehens orange und wird erst später gelb, während der Niederschlag mit dem Oxydsalze sogleich gelb ist.

13. Quecksilberchlorid giebt über Nacht einige schmuziggelbe Flocken (nicht weisse, von denen Gmelin vermuthete, dass sie Kalomel seien).

14. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen häufigen tief rothgelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure leicht unter sehr schwacher Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit löst und bald an der Luft braun wird.

15. Goldchlorid bewirkt einen grünschwarzen Niederschlag von metallischem Gold, der auf der Flüssigkeit schwimmende Theil des Niederschlags zeigt den gelben Metallglanz des Goldes.

16. Salpetersaures Kobaltoxyd bewirkt beim Zusammenkommen eine schwache Trübung unter granatbrauner Färbung der Flüssigkeit, in einigen Stunden schiessen braune durchsichtige Kryställchen an, die trocken einen noch schöneren

blauen Schiller an der Oberfläche zeigen als das krokonsaure Kupferoxyd.

17. Schwefelsaures Zinkoxyd setzt nach einigen Stunden schön tief gelbe Krystallkörner ab.

Eben so, aber etwas langsamer, geschieht es mit essigsaurem Zinkoxyd; bei letzterem sind die Krystalle deutlich und regelmässig.

18. Schwefelsaures Eisenoxydul färbt Anfangs die Lösung dunkel gelbbraun, bald setzt sich ein brauner flockiger Niederschlag ab, über Nacht schiessen dann regelmässige durchsichtige sehr dunkelbraune Krystalle an, die auf der Oberfläche auch einen blauen Schiller zeigen.

19. Schwefelsaures Kupferoxyd färbt die Lösung blassgrün, aber binnen einer halben Stunde schiessen schön braune regelmässige Kryställchen an, welche auf der Oberfläche violettblau schillern.

20. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak giebt Anfangs eine Trübung, welche schnell zunimmt, und in einigen Stunden setzt sich ein ziemlich häufiger blaugrüner Niederschlag ab. Nach zwei Tagen setzten sich noch dunkelgrüne Krystalle ab, die auf der Oberfläche ebenfalls den blauen Schiller zeigten.

21. Schwefelsaures Nickeloxyd gab keine sichtbare Veränderung.

22. Schwefelsaures Cadmiumoxyd giebt einen sehr häufigen schön gelben Niederschlag von krokonsaurem Cadmiumoxyd.

23. Salpetersaures Uranoxyd bewirkt eine sehr schöne hyacinthrothe, übrigens klare Flüssigkeit, beim freiwilligen Verdampfen erscheinen dunkel hyacinthrothe durchsichtige Krystalle.

24. Schwefelsaures Manganoxydul verändert die Lösung Anfangs nicht, über Nacht setzen sich gelbe regelmässige Krystalle ab, sie zeigen auch den blauen Schiller an der Oberfläche.

25. Saures salzsaures Antimonoxyd gab einen mattgelben Niederschlag.

26. Schwefelsaure Talkerde; nach zweimal 24 Stunden erscheinen lichtgelbe durchsichtige Krystalle.

27. Durch schwefelsaures Wismuthoxyd entsteht ein starker hellgelber Niederschlag. Der Niederschlag ist im Wasser etwas löslich.

Die Zusammensetzung des krokonsauren Kali's, welche aus

der vorausgeschickten Analyse hervorgeht, ist in 100 Theilen aus 43,000 Krokonsäure und 57,000 Kali oder aus einem Atom von jedem; seine Formel ist $\dot{K}\,\ddot{C}_5 . C_5\,O_4$

Krokonsaures Natron. Es wird dargestellt, indem man eine Lösung der Krokonsäure mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron sättigt und die Lösung abdampft. Es krystallisirt schwer. Die Krystalle sind rhombische Prismen, ihre Farbe ist schön goldgelb, lichter als die des Kalisalzes. Sie verlieren durch die Wärme ebenfalls ihr Krystallwasser. Im Wasser ist das krokonsaure Natron leicht löslich, auch Alkohol löst etwas davon auf.

Bei der Bereitung des Sodiums wurde es noch nicht als Nebenproduct erhalten. Uebrigens glaube ich, dass sich auch Kohlenoxydsodium als Nebenproduct bilden möge.

Krokonsaures Lithion wird durch Zusammenbringen von Säure und Base erhalten. Ich habe es nicht zum Krystallisiren bringen können. Es stellt eine lichtgelbe Salzmasse dar, welche sich im Wasser und Alkohol löst.

Krokonsaures Ammoniak. Es wird erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak, aus welcher Lösung es beim freiwilligen Verdampfen in schönen dunkel rothgelben Tafeln krystallisirt, welche Krystalle sich in rosenartigen Drusen am Boden des Gefässes absetzen. Sie sind durchsichtig und im Wasser und Alkohol löslich. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung gelingt es sehr schwer, deutliche Krystalle zu erhalten.

II. Krokonsaure Erden.

Ihre Darstellung besteht theils im Zusammenbringen von Säure und Base, theils ihrer Salze. Im Wasser sind einige löslich, andere nicht, eben so im Alkohol und Aether. Einige krystallisiren lichtgelb, andere sind unkrystallisirbar. Einen farbigen Glanz habe ich an ihrer Oberfläche nicht bemerkt.

a) Alkalische Erden.

Krokonsaure Baryterde kann aus dem Kalisalze und einem Barytsalze dargestellt werden, wo sie ein lichtgelbes Pulver darstellt; im Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Salzsäure löst sie auf.

Krokonsaure Strontianerde. Bringt man eine Lösung von krokonsaurem Kali mit einer Lösung von Strontiumchlorid zusammen, so erhält man blätterige Krystalle, welche durchsichtig und krokonsaure Strontianerde sind. Mit der reinen Säure eine Lösung von Strontiumchlorid zusammengebracht, erhält man bald einen krystallinischen gelben Niederschlag, der im Alkohol gelöst und beim freiwilligen Abdampfen deutliche Krystalle giebt. Im Wasser ist das Salz auch leicht löslich.

Krokonsaure Kalkerde wird erhalten, wenn die Lösung der Säure mit einer Chlorcalciumlösung versetzt wird, aus welcher Lösung das Salz in plattgedrückten gelben Prismen mit zugespitzten Endflächen krystallisirt. Sie sind durchscheinend, im Wasser und Alkohol in geringer Menge löslich. Es konnte bisher wegen ihrer unebenen Flächen die Messung noch nicht vorgenommen werden.

Krokonsaure Talkerde. Man erhält sie in schönen gelben durchsichtigen Krystallen, wenn man eine Lösung krokonsauren Kali's mit phosphorsaurer Talkerde zusammenbringt und die Lösung durch Sonnenwärme verdampfen lässt. Mit schwefelsaurer Talkerde erhält man dunklere Krystalle, welche längliche rhombische Prismen sind, von denen einige zugespitzte Endflächen haben. Die ersteren Krystalle sind viel lichter als die zweiten. Ich will es dahin gestellt sein lassen, ob erstere nicht ein Doppelsalz aus phosphorsaurer und krokonsaurer Talkerde sind.

Uebrigens kann man die krokonsaure Talkerde auch durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base darstellen. Die ersteren Krystalle sind hemiprismatisch.

b) Eigentliche Erden.

Krokonsaure Thonerde. Durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurer Thonerde und Abdampfen habe ich dieses Salz als eine gelbe Salzmasse erhalten. Im Wasser und Alkohol ist sie löslich.

Krokonsaure Beryllerde habe ich ebenfalls durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurer Beryllerde erhalten. Sie krystallisirt gelb. Im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Krokonsaure Zirkonerde wird eben so erhalten wie die

beiden vorhergehenden. Sie krystallisirt in gelben durchsichtigen Krystallen, welche im Wasser und Alkohol löslich sind.

III. Krokonsaure Metalloxyde.

Viele können durch doppelte Wahlanziehung dargestellt werden, doch die meisten am besten aus den Acetaten und der Säure.

Einige krystallisiren; von diesen besitzen die meisten einen schön violettblauen Glanz an ihrer Oberfläche bei auffallendem Lichte; bei durchgehendem Lichte sind sie entweder braun oder gelb. Im Wasser sind einige löslich, andere nicht, eben so im Alkohol und Aether.

Krokonsaures Ceroxyd. Durch saures salzsaures Ceroxyd entsteht in einer Lösung von krokonsaurem Kali nur ein schwacher gelber Niederschlag.

Durch salzsaures Ceroxydammoniak und salzsaures Ceroxydkali entstehen häufige gelbe Niederschläge, von denen ich aber nicht mit Gewissheit sagen kann, ob sie das einfache Salz oder Doppelsalze sind.

Krokonsaures Manganoxydul wird aus der alkoholischen Lösung der Säure und essigsaurem Manganoxydul dargestellt; es krystallisirt in schmuzig-gelben, etwas blau glänzenden Krystallen; im Wasser und Alkohol ist es löslich.

Krokonsaures Zinkoxyd wird eben so wie das letztere erhalten. Es krystallisirt schön gelb und ist im Wasser und Alkohol löslich.

Krokonsaures Kobaltoxyd wird erhalten, wenn ein Kobaltsalz mit einer Lösung des Kalisalzes zusammengebracht wird. Es krystallisirt bald in dunkelbraunen Krystallen, welche bei auffallendem Lichte einen schön violetten Glanz haben, welcher an Intensivität den der übrigen Salze übertrifft. Ich bemerkte verschiedene Gestalten, unter andern sternförmig zusammengesetzte Krystalle, die aber wegen ihrer geringen Grösse nicht bestimmt werden konnten. Im Wasser und Alkohol ist es löslich.

Krokonsaures Nickeloxyd. Bringt man die Säure mit schwefelsaurem Nickeloxyd zusammen und dampft ab, so erhält man lichtbraune Körnchen, welche im Wasser und Alkohol löslich sind.

Krokonsaures Eisenoxydul. Aus krokonsaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man dunkelbraune Krystalle, welche blau schillern und im Wasser und Alkohol löslich sind; ihre Gestalten sind denen des Kupfersalzes ähnlich.

Krokonsaures Eisenoxyd. Durch Zusammenbringen eines Oxydsalzes mit der Säure oder mit dem Kalisalz erhält man undeutliche sehr dunkle Krystalle, welche im Wasser und Alkohol löslich sind.

Krokonsaures Cadmiumoxyd. Es wird aus dem Kalisalze mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd als ein schön gelbes Pulver gefällt. Im Wasser ist es unlöslich, eben so im Alkohol. Seine Analyse ist oben bei der Krokonsäure angeführt. Es besteht aus:

			in 100 Theilen:
5 At. C	382,200	oder	24,206
5 At. O	500,000	oder	31,667
1 At. Cd	696,760	oder	44,127
	1578,960		100,000.

Seine Formel ist $\dot{C}d\ \dot{C}_5$.

Krokonsaures Bleioxyd wird durch Fällen des Kalisalzes mit einem Bleisalze erhalten. Es ist ein schön gelbes Pulver, im Wasser und Alkohol unlöslich. Meine Analyse ist ebenfalls bei der Krokonsäure angeführt. Seine Zusammensetzung ist in 100 Theilen aus 35,936 Krokonsäure und 64,064 Bleioxyd, oder 1 At. von jedem. Seine Formel ist $\dot{P}b\ \dot{C}_5$.

Krokonsaures Wismuthoxyd wird ebenfalls durch doppelte Wahlanziehung dargestellt. Es stellt ein hellgelbes im Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar. Es besteht nach meiner Analyse in 100 Theilen aus:

	Berechnet:	Gefunden:	Ein 2. Versuch:
Krokonsäure	44,217	44,52054	44,11765
Wismuthoxyd	55,783	55,47946	55,88235
	100,000	100,00000	100,00000

oder aus 1 Atom von jedem. Seine Formel ist $\dot{B}i\ \dot{C}_5$.

Krokonsaures Uranoxyd. Es wird erhalten, wenn man die reine Säure oder das Kalisalz mit salpetersaurem Uranoxyd versetzt und die Lösung abdampft, aus welchem es in gelbrothen Krystallen anschiesst. Im Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Krokonsaures Kupferoxyd. Wenn eine höchst concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer eben so concentrirten Lösung vom Kalisalz versetzt wird, so schiesst es in braunen durchsichtigen, an der Oberfläche schön violettblau glänzenden Krystallen an.

Auch kann es leicht erhalten werden durch Zusammenbringen des Acetats mit der Säure. Es ist im Wasser und Alkohol löslich.

Krokonsaures Silberoxyd wird durch Fällen des Kalisalzes mit einem Silbersalze erhalten. Es fällt als ein rothgelbes Pulver, welches, dem Lichte ausgesetzt, braun wird. Es konnte wegen seines heftigen Sprühens während der Zersetzung nicht analysirt werden. Im Wasser ist es etwas löslich.

Krokonsaures Quecksilberoxydul und -oxyd werden ebenfalls durch doppelte Wahlanziehung dargestellt. Beide sind schön gelb und im Wasser und Alkohol unlöslich. Ersteres ist im Momente der Entstehung rothgelb und wird schnell schön gelb, letzteres ist sogleich gelb.

Krokonsaures Zinnoxydul wird ebenfalls durch Fällen des Kalisalzes mit Zinnchlorür erhalten; es stellt ein pomeranzengelbes Pulver dar, welches im Wasser etwas löslich ist. Wegen seiner heftigen Zersetzung bei höherer Temperatur konnte es ebenfalls nicht analysirt werden.

Krokonsaures Zinnoxyd. Wenn man die reine Säure, in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von Zinnchlorid zusammenbringt, so schiesst es bei freiwilligem Verdampfen in gelben Krystallen an, die im Wasser und Alkohol löslich sind.

Krokonsaures Antimonoxyd wird durch doppelte Wahlanziehung aus dem Kalisalze und dem durch Wasser unzersetzten Chlorid als ein unlöslich gelbes Pulver erhalten.

Mit *Molybdänoxyd, Telluroxyd und Chromoxyd* habe ich keine sichern Verbindungen erhalten. Die nicht angeführten Salze konnte ich bisher noch nicht darstellen.

IV. Verbindungen mit organischen Basen.

Sie werden erhalten durch unmittelbares Zusammenbringen von Säure und Base, unter Mitwirkung der Kochhitze; sie sind gelb oder tief rothgelb. Krystallisirt konnte ich nur das Strych-

nin- und Emetin-Salz erhalten. Im Wasser und Alkohol sind sie löslich.

Ich stellte folgende dar:

Krokonsaures Morphin, welches eine unkrystallisirte dunkelgelbe Masse bildet, die im Wasser und Alkohol löslich ist. Es besitzt einen bittern Geschmack.

Krokonsaures Strychnin. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen verworrenen gelben Krystallen, welche einen sehr bittern Geschmack besitzen und im Wasser und Alkohol löslich sind.

Krokonsaures Chinin ist eine rothgelbe unkrystallisirbare Masse von bitterm Geschmack, im Wasser und Alkohol löslich.

Krokonsaures Cinchonin hat die Eigenschaften des Chininsalzes.

Krokonsaures Atropin stellt eine rothgelbe Masse dar und besitzt den Geschmack des Atropins.

Krokonsaures Veratrin ist eine gelbe Masse von bitterm Geschmack.

Krokonsaures Emetin ist gelb, krystallisirt undeutlich und ist im Alkohol und Wasser löslich.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Neue Versuche über die Natur des elektrischen Funkens.*

Von

G. Osann.

Die grossen Entdeckungen, durch welche der Zusammenhang zwischen der Elektricität und dem Magnetismus auf eine so entschiedene Weise dargethan worden ist, haben die Aufmerksamkeit der Physiker so sehr auf das Studium der Wirkung der elektrischen Ströme in den Leitern gerichtet, dass hierdurch manche andere, nicht weniger interessante Gegenstände in den Hintergrund gestellt worden sind. Unter diesen dürfte vorzugsweise der elektrische Funke genannt werden. Ueber die Natur dieser schönen und glänzenden Erscheinung sind in neuester Zeit keine Versuche angestellt worden, und unsere Handbücher sagen uns nichts weiter hierüber, als dass er die Ausgleichung der positiven und negativen Elektricität in einem Raume sei, welcher von einem Isolator, nämlich der Luft, erfüllt ist. Auch die Frage, ob der elektrische Funke ein Verbrennungsphänomen sei oder nicht, ist bis jetzt noch nicht entschieden, da die bisherigen Versuche hierüber nicht genügend sind.

Zwei bekannte Versuche sind es, von welchen bei Anstellung der nachfolgenden ausgegangen wurde, nämlich:

1. Bringt man ein Kartenblatt oder ein dünnes Stück Pappe zwischen die beiden Kugeln eines Henley'schen Ausladers und lässt hierdurch einen Verstärkungsschlag gehen, so wird diess durchbohrt und man gewahrt eine runde Oeffnung, deren Weite sich nach der Stärke des Schlages richtet. Betrachtet man die Oeffnung genauer, so gewahrt man, dass an beiden Seiten derselben sich Ränder von Papiererhöhungen vorfinden.

2. Wird anstatt der Pappscheibe oder des Kartenblatts ein Stück Stanniol genommen, so findet man nach geschehenem Durchschlag dasselbe an zwei Stellen durchbohrt. An den beiden entstandenen Löchern gewahrt man deutlich die entgegengesetzte Richtung, in welcher sich die beiden elektrischen Ströme bewegt haben. Man findet, dass das eine Loch nach der einen, das andere nach der entgegengesetzten Seite durchschlagen ist.

Fasst man diese Versuche nur oberflächlich ins Auge, so scheinen sie nicht allein vollkommen nach der gangbaren Theorie erklärt werden zu können, sondern auch einen Beweis für die Richtigkeit derselben abzugeben. Man würde sagen können, in dem ersten Versuch wirken die beiden Elektricitäten nach entgegengesetzten Richtungen und bringen hierdurch die Randerhöhungen an beiden Seiten der Oeffnung hervor, und im zweiten ist das Vorhandensein beider noch augenscheinlicher, indem sogar zwei in entgegengesetzter Richtung geschlagene Löcher sich zeigen. Bei näherer Betrachtung treten jedoch nicht leicht zu überwindende Schwierigkeiten hervor. Wir sagen, der elektrische Funke ist die Ausgleichung der beiden Elektricitäten, und diese geschieht in Folge der Anziehung beider zu einander. Allein wie soll man sich diese Anziehung denken? Offenbar nur mechanisch oder dynamisch. Im ersten Fall müsste gerade in der Mitte der Oeffnung Gleichgewicht erfolgen, und weder nach der einen noch nach der andern Seite dürfte ein Hinausschlagen des Funkens stattfinden; und wäre ihre Wirkung dynamisch, d. h. verhielten sie sich wie Säuren und Basen zu einander, so müsste ebenfalls im Moment des Zusammentreffens eine Ausgleichung und Aufhebung ihrer gegenseitigen Wirkungen eintreten.

Auf gleiche Weise stossen wir beim zweiten Versuch auf Schwierigkeiten. Da der Stanniol ein guter Leiter der Elektricität ist, so sollte man meinen, dass gerade hier, wo für die Elektricitäten kein Hinderniss zu ihrer Vereinigung vorhanden ist, beide vermöge ihrer gegenseitigen Anziehung in einem Punct sich vereinigen sollten. Da diess nun nicht der Fall ist, so liegt am Tage, dass wir hier mit unserer gewöhnlichen Erklärungsweise nicht durchkommen.

Diese Schwierigkeiten führen auf die Frage zurück, worauf denn eigentlich das Gesetz der elektrischen Anziehung und Abstossung beruhe. Wir erhalten hierauf zur Antwort, dass es sich auf das Verhalten leicht beweglicher, entweder mit gleichnamiger oder ungleichnamiger Elektricität beladener Körper gründet. Ob nun aber diess Verhalten die Wirkung dieser Kräfte in ihrer Wahrheit oder in ihrer Scheinbarkeit zeigt, dürfte erst noch zu untersuchen sein. Auf jeden Fall würde man diesem Gesetze eine zu grosse Ausdehnung geben, wenn man es auch auf das Verhalten der elektrischen Funken zu einander anwenden wollte. Und zwar dürfte diess um so weniger räthlich sein, als nach den Versuchen von Ampère gleichnamige elektrische Ströme in Leitern sich anziehen, ungleichnamige sich abstossen. Ist nun der elektrische Funke nichts Anderes als ein aus einem Leiter heraustretender Strom, so sieht man, dass kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, dass vermöge stattfindender Anziehung beide in einen zusammenfallen.

Nach diesen Vorausschickungen dürfte die Frage nicht ungereimt erscheinen, ob die Einheit des elektrischen Funkens im Isolator oder Halbleiter nicht die Folge des mechanischen Widerstandes ist, welchen diese dem Durchgang der Elektricitäten entgegensetzen. Um diese Frage zu beantworten, wurden zuvörderst folgende Versuche angestellt.

A. Versuche über die Frage, ob der gewöhnliche, in der Luft erscheinende elektrische Funke aus zwei in einem zusammenfallenden bestehe oder nicht?

1. Es wurde ein Henley'scher allgemeiner Auslader genommen, welcher an seinen inneren Enden mit Metallkugeln versehen war, und zwischen diese ein Kartenblatt zum Durchschlagen in verticale Stellung gebracht. Es wurde nun der elektrische Funke einer mässig stark geladenen Flasche durchschlagen gelassen. Dieser hatte ein Loch durch das Kartenblatt gebohrt. Hierauf wurde das Blatt um $\frac{1}{2}'''$ in horizontaler Richtung verschoben und dann ein elektrischer Funke von derselben Stärke hindurchgeführt. Als das Blatt herausgenommen wurde, fand sich, dass

der elektrische Funke kein neues Loch geschlagen, sondern seinen Weg durch die vorige Oeffnung genommen hatte.

Dieser Versuch zeigt deutlich, dass die Elektricitäten einen längern Weg zur Vereinigung einem kürzern, auf welchem sie einen Widerstand finden, vorziehen. Es blieb nun nur noch zu beweisen übrig, dass, wenn kein Widerstand vorhanden ist, der elektrische Funke sich jedesmal einen neuen Weg bahnt. Dieser Beweis wurde auf folgende Weise geführt: Zwischen die Kugeln des Ausladers wurde ein Stanniolblatt in verticaler Richtung gebracht und hierauf ein elektrischer Funke hindurchgeführt. Hierauf wurde es um eine äusserst geringe Grösse seitwärts geschoben und das Hindurchschlagen wiederholt. Als das Blatt betrachtet wurde, fand es sich an der Berührungsstelle durchbohrt. So oft der Versuch wiederholt wurde, jedesmal fand man das Stanniolblatt an einer andern Stelle durchschlagen. Es liegt also am Tage, dass in dem Fall, wo den Elektricitäten kein Widerstand entgegengesetzt wird, sie ungehindert den kürzesten Weg nehmen.

Diese zwei Versuche führen uns zu einer ganz neuen Ansicht über die Natur des elektrischen Funkens. Zuvörderst ist der Satz, dass der elektrische Funke die Ausgleichung beider Elektricitäten in Folge ihrer gegenseitigen Anziehung sei, geradezu zu verwerfen. Der Versuch mit dem Stanniolblatt zeigt unwiderleglich, dass jeder elektrische Funke, sowohl der positive als der negative, seinen eigenen Weg nimmt. Es müssen demnach in der Luft Umstände eintreten, welche machen, dass beide in einem zusammenfallen. Fragen wir darnach, was diess für welche sein können, so haben wir nicht nöthig, weit umher zu sehen, um diese aufzufinden. Der Versuch mit der Pappscheibe zeigt deutlich, dass es den elektrischen Funken leichter ist einen Umweg zu nehmen, als einen Widerstand zu überwinden, oder, um mich physikalischer auszudrücken, der Widerstand, den die Luftschicht in Berührung mit der Oberfläche der Pappscheibe dem Durchgang der Elektricitäten leistet, ist geringer als der, welchen die Pappscheibe in senkrechter Richtung dem Durchgange der elektrischen Funken darbietet. Von dieser Thatsache lässt sich nun eine sehr interessante Folgerung ziehen. Wenn nämlich da, wo die

Elektricitäten keinen Widerstand zu überwinden haben, jede mit ihrem eigenen Funken überschlägt, so ist klar, dass da, wo ein solcher geboten wird, das Zusammenfallen beider Funken in einem darin seinen Grund hat, dass es leichter ist, die Luft nur an einer Stelle zu durchbrechen als an zweien.

Man könnte die Behauptung aufstellen, dass der zweite Versuch mit dem Stanniolblatt allein nicht hinreiche, um zu beweisen, dass in dem Fall, wo die Elektricität gezwungen wird, durch Leiter zu gehen, sie nicht in einem Funken zusammenfalle, sondern sich in zwei trenne. Ich stellte daher folgenden Versuch an, welcher auch wegen anderweitiger daraus zu ziehender Folgerungen von Wichtigkeit ist.

Ein Stückchen Filtrirpapier wurde auf einem kleinen Rahmen von Holz mittelst Siegellack befestigt. Hierauf wurde das Papier ganz mit Wasser benetzt und nun in verticaler Stellung zwischen die Kugeln des Ausladers gebracht. Nachdem der Funke einer Verstärkungsflasche hindurchgeschlagen hatte, wurde das aufgespannte Papier herausgenommen. Es fand sich jetzt, wie das Stanniolblatt, an zwei Stellen durchlöchert.

Offenbar muss, was im letztern Versuch zwischen den Kugeln und dem benetzten Papier vor sich geht, auch stattfinden, wenn die Elektricitäten durch eine Flüssigkeit entladen werden. Wenn nun aber eine Flüssigkeit gegen die gewöhnliche Annahme durch zwei getrennte elektrische Ströme entladen wird, so werden wir von der Art, wie Flüssigkeiten durch Elektricität zersetzt werden, eine neue Ansicht gewinnen.

Wir können diese Zersetzungstheorieen in drei Classen eintheilen. Die erste, welche von Grotthus herrührt, nimmt an, dass an jedem Pole eine Trennung der Bestandtheile stattfindet und dass in Folge dieser eine Wanderung der Stoffe von einem Pol zum andern geschehe. Die zweite, welche von Frankreich ausging, nimmt an, dass die an den Polen auftretenden Elektricitäten sich mit den Bestandtheilen der Flüssigkeiten verbinden und diese von einem Pole zum andern hinführen. Die dritte endlich, welche von Faraday herrührt, geht davon aus, dass durch den elektrischen Strom die chemische Affinität der Bestandtheile aufgehoben werde und dass die Theile derselben vermöge einer nach den Polen hin steigenden Affinität zu sich selbst sich an denselben ablagern.

Ich will mich nicht in eine Kritik dieser Ansichten, von welchen eine jede ihre Schwierigkeiten hat, einlassen, sondern nur bemerken, dass diese hinwegfallen, wenn wir zwei elektrische Ströme annehmen, welche von einander getrennt die Flüssigkeit durchströmen. Ein jeder derselben wird sich den Bestandtheil aneignen, der ihm seiner Natur nach zukommt, und ihn zu dem gegenüber befindlichen Pol führen. Wir können uns hiernach die Zerlegung einer Flüssigkeit gerade so denken, wie die Trennung eines Gemenges von Schwefel- und Schmaltepulver auf einem Harzkuchen durch beide Elektricitäten. Bekanntlich gruppiren sich bei diesem Versuche die Schwefeltheile um die positive, die der Schmalte um die negative Elektricität.

B. Versuche über die Entfernung der beiden Oeffnungen im Stanniolblatt und über eine Verschiedenheit der Wirkung des positiven und negativen elektrischen Funkens.

1. Es war von Interesse zu wissen, ob die Entfernungen der beiden Oeffnungen im Stanniolblatt mit der Stärke des elektrischen Schlages zu- oder abnehmen. Zu den Versuchen hierüber wurde eine doppelscheibige Maschine, deren jede Scheibe 4′ Durchmesser hat, und eine elektrische Flasche von 1′ Durchmesser und $1\frac{1}{2}$′ Höhe angewendet. Ein elektrischer Schlag aus dieser Flasche, welche durch 5maliges Umdrehen geladen war, schlug zwei Löcher, welche $\frac{1}{10}$‴ von einander entfernt waren; bei 10maligem Umdrehen war die Entfernung $\frac{1}{2}$‴, bei 18maligem $\frac{9}{10}$ und bei 25maligem 1‴. Diese Entfernung schien unter den gegebenen Umständen das Maximum zu sein. Noch stärkere Ladungen brachten keine grössern Entfernungen hervor.

2. Da die Kugelform des Ausladers Einfluss haben konnte auf diese Resultate, so wurden diese Versuche auch zwischen zwei ebenen mit Stanniol überzogenen und hierdurch leitend gemachten Flächen angestellt. Zwischen beiden wurde ein viereckiges Stück Stanniol von $1\frac{1}{2}$″ Seite gelegt und hierauf ein elektrischer Schlag hindurchgeführt. Das Resultat war, dass der elektrische Funke das Stanniolblatt an mehr als an zwei Stellen durchbrochen hatte, meistens an vier, wovon zwei dem

positiven und zwei dem negativen angehörten. Eine Regelmässigkeit hinsichtlich der Stellen, an welchen die Elektricitäten das Stanniolblatt durchbrochen hatten, konnte wenigstens in den vorliegenden Versuchen nicht beobachtet werden.

3. Wenn man die Eindrücke mit einander vergleicht, welche auf beiden Seiten des Stanniolblattes stattgefunden haben, so findet man eine Verschiedenheit, welche darin besteht, dass der Eindruck, welchen die negative Elektricität gemacht hat, geringer ist als der, welcher durch die positive verursacht ist. Diese Beobachtung wurde auf folgende Weise zu einem Versuch erhoben. Ich bediente mich hierzu einer einfachen Scheibenmaschine von 2′ Durchmesser. Mittelst derselben fand ich, dass nach 10maligem Umdrehen der Scheibe eine Flasche von ¼′ Durchmesser und 1′ Höhe eine solche Ladung erhalten hatte, dass beim Entladen derselben das Stanniolblatt von der positiven Seite durchschlagen, von der negativen hingegen nur eine Vertiefung hervorgebracht wurde. Man sieht also, dass bei gleicher Stärke der Ladung die positive stärker wirkt als die negative. Auch wenn man mehrere Stanniolblätter auf einander legt und durch diese einen Verstärkungsschlag schlagen lässt, findet man, dass der positive Schlag mehr Blätter durchschlägt als der negative.

C. Versuche über das Durchschlagen elektrischer Funken durch zwei Stanniolblätter, zwischen welchen sich ein Papierblatt befindet.

Man bringe zwischen zwei Stanniolblätter von gleicher Grösse ein Stück Papier und lasse nun, indem man sie vertical zwischen die beiden Kugeln stellt, den elektrischen Funken einer Verstärkungsflasche hindurchschlagen. Betrachtet man nach geschehenem Schlag die beiden Stanniolblätter, so wird man finden, dass ausser den Oeffnungen auf beiden Seiten, welche da sich finden, wo die Kugeln die Stanniolblätter berührt haben, noch in einiger Entfernung entweder eine oder mehrere Stellen sich finden, an welchen Durchschläge stattgefunden haben.

Bei Untersuchung der durch den elektrischen Funken geschlagenen Oeffnungen findet man einen sehr wesentlichen Unterschied. Die an den Berührungsstellen der Kugeln und des

Stanniols sich vorfindenden sind mit ihren Randerhöhungen nach innen (d. h. nach dem Papier zu) gerichtet, hingegen sind die anderen so geschlagen, als wenn die Kraft von innen nach aussen (d. h. von dem Papier aus durch das Stanniol) gewirkt hätte. Um fernere Aufklärung über diese Erscheinung zu erhalten, wendete ich anstatt des gewöhnlichen Papiers ein solches an, welches auf beiden Seiten mit Siegellack überzogen war. Dieser Ueberzug war durch öfteres Auftragen von einer Auflösung von Siegellack in Weingeist erhalten worden. Es wurden hierzu Scheiben von verschiedenem Durchmesser genommen. Sie wurden in die Mitte von zwei gleich grossen Scheiben von Stanniol gebracht und hierauf vertical zwischen die Kugeln des Ausladers gestellt. Durch alle wurden Schläge von gleicher Stärke geführt. Das Resultat war, dass das Stanniol an den Stellen, wo die Kugeln dasselbe berührten, durchschlagen war, und zwar auf der positiven Seite stärker als auf der negativen, und dass hierauf die Elektricitäten ihren Weg längs der Oberfläche des mit Siegellack überzogenen Papiers genommen und am Rande übergeschlagen waren. Das Papier fand sich nämlich nicht durchschlagen, und am Rande der Scheibe war beim Durchschlagen jedesmal ein Funke wahrzunehmen.

Ich erkläre mir diese Erscheinung auf folgende Weise. Der elektrische Funke bedarf zu seinem Bestand einen gewissen Raumumfang. Diesen findet er nicht da, wo die Kugeln das Stanniol berühren; ein Theil der Elektricität theilt sich daher dem Stanniol mit und sucht an einer andern Stelle überzuschlagen. Dieser bringt nun den zweiten Schlag hervor.

Bei dieser Erklärung bleiben nur noch zwei Umstände zu erörtern übrig. Nämlich, woher es kommt, dass die Randerhöhungen im Stanniol nach aussen gekehrt sind, und warum diese Oeffnungen im Verhältniss zu denen, welche bei den Kugeln geschlagen sind, verhältnissmässig so viel grösser sind.

Fernere Versuche werden hierüber Aufschluss geben.

2) *Ueber das Verhalten des Lichtes zum salpetersauren Silberoxyde, Bereitung des Phosphorsalzes und Bildung der Ameisensäure.*

Von

Dr. W. Artus,

Privatdocenten an der Universität Jena.

A. Ueber das Verhalten des Lichtes gegen das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd.

Zwölf Wochen hindurch beobachtete ich in meinem Auditorio, dass *das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd*, welches sich in einem weissen Glase neben einem andern, in welchem sich geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (Argentum nitricum fusum s. Lapis infernalis) befand, während beide dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, *nicht geschwärzt werde*, während das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd, wie gewöhnlich, sehr bald geschwärzt wurde.

Dieses so auffallende verschiedene Verhalten des Lichtes zwischen dem geschmolzenen und krystallisirten salpetersauren Silberoxyde liess mich vermuthen, dass hinsichtlich der Zusammensetzung beider eine Verschiedenheit obwalte.

Es wurden deshalb 100 Gran trocknes krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in einer gewogenen Glaskugel, welche mit einer andern gewogenen, in der sich eine bestimmte Menge trocknes Chlorcalcium befand, in Verbindung gebracht, so lange erhitzt, bis es ruhig floss; hierauf wurde der Apparat noch warm aus einander genommen und gewogen, wobei es sich ergab, dass das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd 5 Gran am Gewichte verlor, das Chlorcalcium hingegen 5 Gran am Gewichte zugenommen hatte.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd, welches sich als Rückstand beim Erhitzen in der Glaskugel noch befand, wurde weiter nach der gewöhnlichen Weise quantitativ analysirt, demzufolge das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd in 100 Theilen aus:

72,77 Silberoxyd
22,23 Salpetersäure
5,00 Wasser
100,00

besteht, während das geschmolzene in 100 Theilen aus:

75,27 Silberoxyd
24,73 Salpetersäure

besteht. Demnach unterscheidet sich das krystallisirte von dem geschmolzenen salpetersauren Silberoxyd blos durch die angegebene Menge Wasser, und diese scheint also nach meinen dargelegten Beobachtungen die reducirende Wirkung des Lichtes zu verhindern.

B. Vorschrift zur Bereitung des phosphorsauren Natron-Ammoniaks.

Das nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte Salz enthält nach meinen Untersuchungen stets noch Antheile von Chlornatrium und Chlorammonium, was meinen Erfahrungen zufolge die Löthrohrprüfung mineralischer Körper und insbesondere die Auffindung der des Eisens beeinträchtigt, da, wenn die Phosphorsalzperle nur Minima von Chlor enthält, bei der Prüfung der Körper, welche das Eisen nur in geringer Quantität enthalten, das Chlor sich mit dem Eisen verbindet, sich als solches verflüchtigt und so der Untersuchung entgeht. Ich suchte deshalb ein chlorfreies Phosphorsalz darzustellen.

Zu diesem Ende löse ich gleiche Atome krystallisirtes halbkohlensaures Natron und neutrales kohlensaures Ammoniak, oder dem Gewichte nach = 286,6 halbkohlensaures Natron und 70 Theile neutrales kohlensaures Ammoniak oder 166 Gewichtstheile dreiviertelkohlensaures Ammoniak in 700 Gewichtstheilen heissem Wasser auf, sättige die Lösung mit Phosphorsäure, filtrire und verdampfe die Salzlösung so lange, bis sich auf der Oberfläche derselben ein Salzhäutchen zeigt, lasse die Flüssigkeit erkalten, woraus dann das Doppelsalz herauskrystallisirt.

C. Ueber eine neue Bildungsweise der Ameisensäure.

Es ist mir gelungen, die Ameisensäure durch einen Desoxydationsprocess aus der Weinsteinsäure mittelst Kalium, Na-

trium, so wie auch durch fein zertheiltes metallisches Eisen zu erzeugen.

Zu diesem Zweck bringe ich 3 Atome Weinsteinsäure und 4 Atome metallisches Eisen in fein zertheiltem und innigst gemengtem Zustande in eine an dem einen Ende zugeschmolzene, am andern mit einer zweischenkligen Gasleitungsröhre versehene, etwas geräumige Glasröhre, verbinde das Ende des äussern Schenkels der Gasleitungsröhre mit einem Woulfischen Apparat, in welchem sich eine kleine Quantität destillirtes Wasser befindet, erwärme den Inhalt der Glasröhre Anfangs gelinde, zuletzt stärker, und zwar so lange als sich noch eine Gasentwicklung zeigt; hierbei tritt die Ameisensäure dampfförmig auf und wird dann von dem in dem Woulfischen Apparat befindlichen kühl gehaltenen Wasser condensirt.

Diese so erhaltene Flüssigkeit hat einen sehr sauren Geschmack, den den Ameisen eigenthümlichen Geruch und reducirt die Metalloxyde, besitzt sonach die Eigenschaften, wodurch sie sich von der Essigsäure unterscheidet, und insbesondere die, welche die Ameisensäure charakterisiren.

---

3) *Ueber die Verwendung des Gasöls.*

(Aus einer Zuschrift des Hrn. Regierungsraths Director Prechtl in Wien v. 26. Octbr. 1837.)

Um diesen Zeilen noch etwas hinzuzufügen, was vielleicht in Ihrem Journale eine Erwähnung finden könnte, glaube ich Ihnen über die Verwendung des *Gasöls*, das aus dem Steinkohlen- oder Oelgase durch Compression sich abscheidet und in den Anstalten für „portatives Leuchtgas“ als Nebenproduct abfällt, nachstehende Beobachtungen mittheilen zu dürfen, die ich vor einigen Jahren darüber gemacht habe. Dieses Gasöl, das bekanntlich aus mehreren ätherischen Oelen von verschiedenem Siedepuncte besteht, ist nämlich ein sehr gutes Aufweichungs- oder Lösungsmittel des Kautschuks, und ich möchte es in dieser Hinsicht jeder anderen ähnlich wirkenden Flüssigkeit vorziehen. So wie man dieses Oel aus den Fabriken erhält, hat es eine etwas bräunliche Farbe, durch Rectification wird es jedoch vollkommen wasserhell und hat nun einen ätherartigen, wahrscheinlich durch eine Spur Kreosot modificirten

Geruch. Uebergiesst man mit demselben zerschnittenes Kautschuk oder Federharz, so schwillt letzteres in kurzer Zeit so sehr auf, dass es gelatinös wird und nun in einer Reibschale, unter allmähligem Zusatz von etwas mehr Oel, zu einem gleichförmigen Magma wird, das sich leicht zum Ueberziehen von Gegenständen aller Art behandeln lässt. Nach der Verflüchtigung des Oels bleibt das Kautschuk mit allen natürlichen Eigenschaften zurück. Dieses Lösungsmittel ist dem präparirten Terpentinöl vorzuziehen, weil letzteres schwerer austrocknet und wohl, wie der Geruch zeigt, nie ganz entfernt wird, wenn man die Kautschuklage nicht mit Weingeist behandelt; es ist auch dem Aether vorzuziehen (abgesehen von den Kosten), weil letzterer zu schnell verdunstet, daher die Manipulation mit der gelösten Masse erschwert wird. Ich habe nun schon seit drei Jahren solchen aufgeweichten Kautschuk in der Flasche, ohne dass eine Veränderung desselben sich zeigte, ein Beweis, dass jenes Oel nichts enthält, was (wie dieses beim Terpentinöl der Fall ist) eine Veränderung oder Entmischung des Kautschuks herbeizuführen im Stande wäre. Das genannte Gasöl ist auch für die Auflösung des Copals brauchbar, wenn es auf dieselbe Art angewendet wird, wie der Aether, nämlich zuerst zur Aufschwellung des Harzes (das damit geléeartig wird), dann unter Erwärmung mit allmähliger Zufügung kleiner Portionen erwärmten Alkohols.

---

4) *Ueber einen sehr leicht und schnell darzustellenden geistigen Copalfirniss.*

Von

R. Böttger.

Bekanntlich hält es sehr schwer, einen recht concentrirten und dabei wenig gefärbten Copalfirniss anzufertigen; es mangelt zwar nicht an Vorschriften dazu, aber wie unzweckmässig und nicht zum Ziele führend die meisten darunter sind, wird Jeder, der sich mit Anfertigung von Copalfirnissen befasste, zur Genüge erkannt haben. Der nach meiner Methode angefertigte Firniss lässt gar nichts zu wünschen übrig; er ist ungemein copalhaltig, fast ganz wasserhell (wenn der dazu verwendete Copal farblos war), kann nach Belieben durch

Schwefeläther verdünnt und durch Zusatz von etwas venetianischem Terpentin auch weniger schnell austrocknend, dabei in wenig Minuten und ohne kostspielige Apparate gemacht werden. Besonders eignet er sich für Tischler zum Poliren feiner Hölzer und für Buchbinder zum Ueberziehen von Landkarten, Bücherrücken und dergl. Seine Brauchbarkeit hat sich bereits in unzähligen Fällen bewährt, und ich kann ihn nicht genug sämmtlichen Technikern, die in ihrem Geschäfte des Copalfirnisses bedürfen, empfehlen. Man löse zu dem Ende 1 Loth Kampher in 12 Loth Schwefeläther auf, schütte diese Flüssigkeit, nachdem die Auflösung des Kamphers erfolgt, zu 4 Loth ausgesuchtem, wasserhellem, in das zarteste, staubähnlichste Pulver verwandeltem Copal, und füge, nachdem diese drei Ingredienzien in einer wohl verkorkten Flasche bei mittlerer Temperatur mehrmals tüchtig (bis nach erfolgter theilweiser Auflösung und Aufschwellung des Copals) durchgeschüttelt worden, noch 4 Loth Alkohol von 0,84 spec. Gew. (vortheilhafter noch ist absoluter Alkohol) und ¼ Loth rectificirtes Terpentinöl hinzu, schüttle alles nochmals gehörig durch einander, und der Firniss ist fertig. Er erscheint, wenn man genau nach dieser Vorschrift verfährt, als ein fast ganz homogenes dickflüssiges Fluidum; ich sage absichtlich fast, weil bekanntlich Copal nur zum Theil in reinem oder kampherhaltigem Aether oder in anderen äther- oder alkoholartigen Flüssigkeiten löslich ist. Ueberlässt man daher mehrere Tage hindurch den Firniss der Ruhe, so unterscheidet man deutlich 2 Schichten im Glase, wovon die untere die mehr copalhaltige, die oben stehende aber der oben erwähnte wasserhelle, ganz ausgezeichnete Firniss ist. Derselbe ist so copalhaltig, dass, wenn man einen Tropfen davon zwischen zwei Finger bringt und diese abwechselnd entfernt und nähert, zwischen ihnen unzählige, überaus zarte, lange Fäden entstehen. Auf Gegenstände aufgetragen, erscheint er wie eine dünne vollkommen durchsichtige Glasschicht, blättert sich nicht ab, besitzt hinlängliche Elasticität und ist dabei dennoch ungemein hart. Die weniger durchsichtig erscheinende untere Schicht des Firnisses, die noch viel Copal in Gallertform enthält, kann man, wenn die darüber stehende wasserhelle Schicht verbraucht ist, nochmals mit Schwefeläther und Kampher behandeln.

5) *Ueber die Verbindung des Kupfers mit Stickstoff.*

Bekanntlich sind früher Versuche von Thénard und Despretz angestellt worden, welche zu beweisen schienen, dass das Kupfer sich in der Glühhitze mit Stickstoff zu verbinden im Stande sei. Sie fanden nämlich, dass sich das Gewicht von Kupferdrähten vermehrte, über welche im glühenden Zustande Ammoniakgas geleitet wurde, während sich das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zersetzte. Da indessen jene Versuche manches zu wünschen übrig liessen, so hat Pfaff (Pogg. Ann. 1837. No. 9) dieselben wieder aufgenommen. Wie bekannt, liefert das Ammoniak bei seiner Zersetzung 1 Vol. Stickgas auf 3 Vol. Wasserstoffgas. Dieses Verhältniss muss sich also bei Zersetzung des Ammoniakgases durch glühende Metalle wiederfinden, wenn der Stickstoff von den Metallen nicht absorbirt wird. Im entgegengesetzten Fall muss sich ein vergrössertes Verhältniss von Wasserstoffgas gegen Stickgas ergeben. Zu den Versuchen wurden Porcellanröhren gewählt und in diese eine Linie starker Kupferdraht gesteckt. Das Ammoniakgas wurde aus Salmiak durch gebrannten Kalk entwickelt, über scharf geglühtes Aetzkali geleitet und die Porcellanröhren an ihrem andern Ende mit einer Woulfischen Flasche verbunden, in welcher sich Wasser befand, um das unzersetzt gebliebene Ammoniakgas zu absorbiren. Als nach mehreren Stunden der Versuch beendigt wurde, zeigte sich der Kupferdraht mit den schönsten Regenbogenfarben spielend, und die am meisten veränderten Portionen waren in hohem Grade zerreiblich. Das übergegangene Gas, in mehreren Portionen aufgefangen, nachdem alle Luft aus dem Apparate vertrieben war, zeigte folgende Gemengtheile:

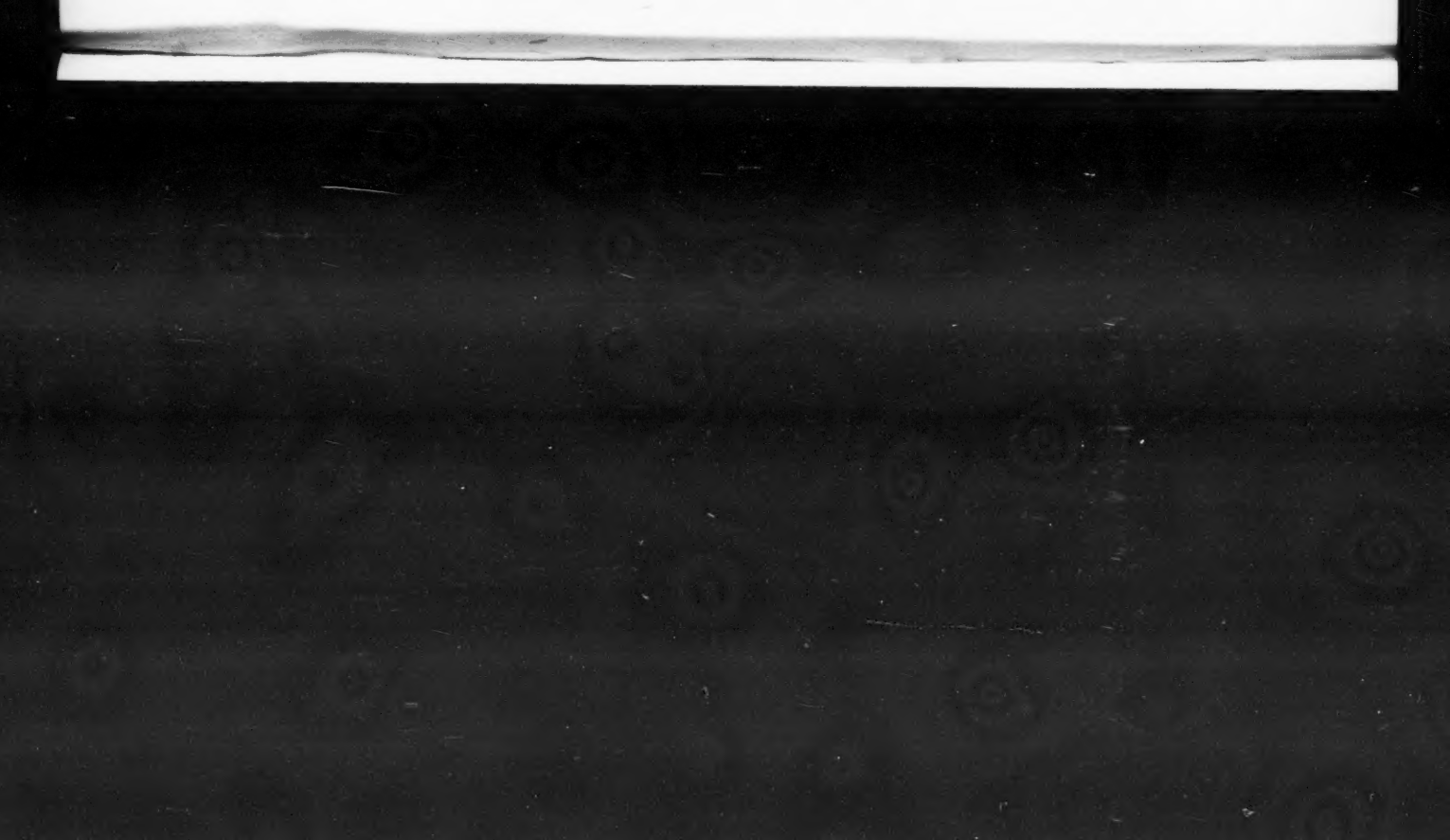
1. Portion. 400 Vol., mit Hülfe des Voltaischen Eudiometers geprüft, enthielten 266 ⅔ Wasserstoffgas. (Das Gas schien noch atmosphärische Luft enthalten zu haben.)
2. Portion. 300 Vol. enthielten 258 Vol. Wasserstoff. Nach dem Verhältnisse von 3 Wasserstoff : 1 Stickstoff hätten sie nur 225 Vol. Wasserstoff geben können, es war also ein Ueberschuss von 33 auf 300, und das Stickgas betrug statt ¼ kein volles Siebentheil.
3. Portion. 300 Vol. enthielten 260 Wasserstoff.

Es scheint demnach wirklich das Kupfer in der Glühhitze Stickgas aufnehmen zu können.

---

6) *Silberkohle zur Reduction des Schwefelarseniks.*

Schwefelarsenik wird zwar durch metallisches Silber sehr gut reducirt, wenn man die Dämpfe desselben in einem Röhrchen über Silberblättchen leitet, allein das Metall sublimirt in Kügelchen und nicht in der Form des charakteristischen Arsenikspiegels. Nach **Runge** (Pogg. Ann. 1837. No. 9.) bewirkt man die Reduction am besten durch eine silberhaltige Kohle. Man kocht Kohlensplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silberoxyd und dampft fast zur Trockne ab. Hierauf trocknet man die Splitter, ohne sie abzuwaschen, und glüht sie in einer Glasröhre. So sind sie zum Gebrauch fertig und werden eben so angewandt wie die Kohlensplitter ohne Silber bei der Reduction der arsenigen Säure.



Zur organischen und agronomischen Chemie.

I.

Ueber die ätherschwefelsauren Salze.

Von

Richard Felix Marchand.

(Im Auszuge aus Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXI. p. 595.)

In einer frühern Abhandlung hatte Marchand gezeigt, dass die Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure) in den wasserfreien Salzen, z. B. dem Kalisalze, aus zwei Atomen wasserfreier Schwefelsäure und einem Atom Aether bestehe, eine Ansicht, welche schon Sérullas aufgestellt hatte, die aber später bekanntlich vielfach bekämpft wurde *). In der gegenwärtigen Abhandlung werden die Salze dieser Säure beschrieben, welche in mehrfacher Hinsicht unser Interesse verdienen.

Man erhält die ätherschwefelsauren Salze durch Auflösen der Basen oder der kohlensauren Salze in freier Aetherschwefelsäure, oder, wenn ihre Basen mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen eingehen, in dem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure; am besten durch Fällung des auf diese Weise erhaltenen Kalk- oder Barytsalzes mittelst auflöslicher Sulphate, Carbonate oder Oxalate. Durch Filtration werden die Auflösungen der ätherschwefelsauren Salze getrennt. Beimengungen von Gips werden bei dem Eindampfen oder durch Zusatz von Alkohol entfernt, da die verdünnten Lösungen der meisten Salze sehr gut die Kochhitze vertragen, obwohl andere schon leicht dadurch zersetzt werden, z. B. das Strontiansalz. Wendet man Alkohol an, so muss man berücksichtigen, dass dieser einige ätherschwefelsaure Salze fällt, z. B. das Magnesiasalz, mit andern Alkoholate bildet, z. B. dem Natronsalz. Die Salze, welche man auf diese Weise erhält,

*) Poggendorff's Annalen, XXXII. p. 454.

werden im wasserfreien Zustande durch die Formel $2\ddot{S}\,\dot{A}e\,Ba$ repräsentirt.

Nur bei dem Bleisalz findet eine Verschiedenheit statt, je nachdem man die freie Säure mit dem kohlensauren Oxyde, oder dem Oxydhydrate sättigt; im letztern Falle erhält man ein basisches Salz, welches noch einmal so viel Basis enthält, als das erstere.

Saure Salze existiren nicht. Die Sättigungscapacität in den neutralen beträgt 6,7.

Einige Salze bilden auch Doppelverbindungen, was man als einen Gegenbeweis ansehen könnte, die Aetherschwefelsäure für ein saures Salz zu halten.

Wichtig ist das Verhältniss des Krystallisationswassers in diesen Salzen. Einige Salze nämlich enthalten gar kein solches, z. B. das Kali- und Strontiansalz, und diese sind wichtig geworden für die Ansicht über die Constitution der Säure. Andere, und diess sind die meisten, enthalten 2 Atome, und noch andere, z. B. das Kupfer-, Mangan- und Magnesiasalz, enthalten 4 Atome Wasser.

Aus vielen derselben kann man dieses durch die Wärme vertreiben, ohne eine wesentliche Zersetzung befürchten zu müssen, anderen kann man es vollständig entziehen, indem man sie in das Vacuum über Schwefelsäure bringt, und noch andern endlich, indem man sie mit Alkohol kocht. Jedoch widerstehen einige Verbindungen allen diesen Einflüssen, z. B. das Silbersalz, das Kupfersalz, was um so beachtenswerther ist, da man die Silberverbindungen so häufig zu den Analysen organischer Säuren anwendet, indem man sie so leicht wasserfrei erhalten kann.

Eine besondere Erscheinung bietet das Magnesiasalz dar, welches im Vacuum erst 2 Atome Wasser abgiebt und die andern 2 Atome erst durch sehr langes Verweilen im leeren Raume verliert. Aehnlich verhält sich das Kobaltsalz. Das Zinksalz zersetzt sich leicht im Vacuum, wenn es erst sein Krystallwasser verloren hat, und auch das Kupfersalz wird nach sehr langer Zeit darin zerlegt.

Auch die erhöhte Temperatur verjagt aus den meisten Verbindungen das Wasser; so z. B. verliert das Barytsalz

dasselbe bei 50—52° C., das Natronsalz bei 80°, das Kalksalz bei 100°. Das Magnesiasalz verliert bei 75° 2 Atome bei 100° die beiden übrigen. Die meisten Salze werden gleich nach dem Ausscheiden des Krystallwassers zersetzt. So bei dem Kobaltsalz bei 92°, bei dem Kupfersalz bei 100°, bei dem Bleisalz bei 80°. Auch der Alkohol, selbst der kochende, entzieht den in ihm unlöslichen Verbindungen nicht immer alles Wasser, z. B. dem Barytsalze nur die Hälfte.

Alle ätherschwefelsauren Salze sind im Wasser sehr leicht löslich; so lösen von den wasserfreien Salzen bei

17° C.	100 Th.	Wasser	125	ätherschwefelsaures	Kali
—	—	—	—	—	165	—	Natron
—	—	—	—	—	108	—	Baryt
—	—	—	—	—	186	—	bas. Bleioxyd
—	—	—	—	—	124	—	Kalk
30°	—	—	—	—	158	—	—

Bei 100° werden sie fast in jedem Verhältnisse aufgelöst. Auch von Alkohol werden die meisten Salze gelöst, z. B. das Mangan-, Zink-, Kupfer-, Kobalt-, Blei-, Natronsalz; wenige nur vom Aether, z. B. das Ammoniaksalz. Die meisten entziehen dem Aether sein zufällig aufgelöstes Wasser.

Die meisten Salze sind luftbeständig, obgleich einige sehr schnell bei geringem Feuchtigkeitsgrade zerfliessen, z. B. das Lithion-, Ammoniak-, Zink-, Natronsalz. Das letztere nimmt dabei mehr als das dreifache Gewicht an Wasser auf. Werden die Salze in geringen Quantitäten von Wasser gelöst, so entsteht eine starke Temperaturerniedrigung, namentlich bei dem Ammoniak- und Natronsalz.

Die Hitze zerlegt die Salze in verschiedenartige Producte, welche sich namentlich ändern, wenn sie mit Alkalien oder Säuren zusammen der Einwirkung derselben ausgesetzt werden. Man bemerkt besonders Aether, Alkohol stets in Begleitung des Weinöls und des ölbildenden Gases, nach Gmelin und Gay-Lussac auch Essigäther. Mit Schwefelalkalien bildet sich Mercaptan. Bei dem Kali-, Kalk- und Bleisalze sind diese Vorgänge weitläufiger beschrieben.

Aetherschwefelsäure.

Ihre wässerige Auflösung kann man im Vacuum über nicht frisch geglühtem Chlorcalcium sehr leicht bis zu einem

spec. Gew. von 1,315—1,317, 17° C. concentriren, ohne dass sie zersetzt würde. Ihre Eigenschaften sind bekannt. 4,215 Grammen davon wurden mit rauchender Salpetersäure zersetzt und lieferten 7,622 Gr. schwefelsaure Baryterde = 62,19% Schwefelsäure. Die Säure enthielt noch ein wenig Wasser. Darnach folgt die Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} 2\ddot{S} &= 63{,}320 \\ \dot{A}e &= 29{,}574 \\ \dot{H} &= 7{,}106 \\ \hline & 100{,}000. \end{aligned}$$

Sie kann also nicht bestehen, ohne sich mit einer Basis zu verbinden, die wenigstens eben so viel Sauerstoff enthält, als der in ihr gebildete Aether. Verbindet sie sich mit andern Basen, so scheidet sich das Wasser aus, und sie besteht nun aus:

$$\begin{aligned} 2\ddot{S} &= 68{,}164 \\ \dot{A}e &= 31{,}836 \\ \hline & 100{,}000. \end{aligned}$$

Ob diese empirische Formel auch eine rationelle sei, kann in diesem Augenblicke nicht entschieden werden, jedoch erlaubt diese Art und Weise, die Sache zu betrachten, allen andern Erscheinungen eine genügende Erklärung.

Aetherschwefelsaure Salze.

Aetherschwefelsaures Kali wird erhalten, indem man ätherschwefelsauren Kalk durch kohlensaures Kali zersetzt. Das Salz schiesst in grossen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems an, ist von salzig-süsslichem, kühlendem Geschmack, wie alle ätherschwefelsauren Salze. Es ist luftbeständig, in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether auflöslich. Es besteht aus $\dot{K} + 2\ddot{S}\dot{A}e$, wenn durch $\dot{A}$ die Formel C_2H_5O repräsentirt wird. Krystallwasser enthält es nicht. Im Vacuum über Schwefelsäure zersetzt es sich nicht. Bis zu 100° C. erhitzt, zerlegt es sich, ohne vorher zu schmelzen, indem Weinöl, ölbildendes Gas, Schwefelsäure übergeht und Kohle und schwefelsaures Kali in der Retorte zurückbleibt. Mit kaustischem Kali gemengt der Destillation

unterworfen, bildet sich Alkohol und schwefelsaures Kali, nicht, wie bei den isäthionsauren Salzen, schwefligtsaures Kali. Auch wenn das ätherschwefelsaure Kali mit wasserfreier Kalkerde destillirt wird, so erhält man Alkohol, jedoch stets in Begleitung von Weinöl und ölbildendem Gase, so dass man aus diesem Versuche nicht auf die Präexistenz des Alkohols in den Salzen schliessen darf.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (20 Theile Salz, 5 Theile Schwefelsäure, 1 Theil Wasser) erhält man ganz reinen Aether.

Aetherschwefelsaures Natron wird ähnlich wie das Kalisalz erhalten; es zerfliesst schneller als jenes an der Luft, enthält 10,78% oder 2 Atome Krystallwasser, welche im Vacuum über Schwefelsäure sich ausscheiden. Bis zu 86° C. erwärmt, schmilzt das Salz und verliert dabei sein Krystallwasser; erst über 100° C. zersetzt es sich vollständig, indem es ähnliche Producte wie das Kalisalz giebt. In Aether ist es unlöslich, nicht in Alkohol, mit dem es eine chemische Verbindung eingeht.

Aetherschwefelsaures Ammoniak bereitet man durch Fällen des ätherschwefelsauren Kalks, Baryts oder Bleioxyds mittelst kohlensauren, oxalsauren oder schwefelsauren Ammoniaks, oder endlich durch Sättigung der freien Säure mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak. Das Salz zerfliesst sehr leicht, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether auf und krystallisirt unverändert wieder heraus.

Bei 62° C. schmilzt es, ohne sich zu verändern, und wird erst bei 108° zersetzt, indem Alkohol entweicht, dem Weinöl beigemengt ist. Es enthält kein Krystallwasser. $\dot{N}H_4 + 2\dot{S}\dot{A}e$.

Mit dem ätherschwefelsauren Kali bildet es ein bemerkenswerthes Doppelsalz, welches sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst und aus 69,63% ätherschwefelsaurem Kali und 30,37% ätherschwefelsaurem Ammoniak besteht. $\dot{N}H_4\ 2\dot{S}\dot{A}e + 2[\dot{K}\ 2\dot{S}\dot{A}e]$.

Beim Erhitzen bis zu 126° bildet sich ausser den gewöhnlichen Producten Cyanwasserstoff. Aetherschwefelsaures Lithion krystallisirt sehr schwer, darf auch nicht in der Wärme abge-

dampft werden, da sich die concentrirte Auflösung dabei leicht zersetzt. Im luftleeren Raume schiesst es in grossen Krystallen an, welche an der Luft schnell zerfliessen, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Es enthält 12% oder 2 Atome Krystallwasser, die es im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Aetherschwefelsaurer Baryt krystallisirt in grossen Tafeln des zwei- und zweigliedrigen Systems. Er ist leicht in Wasser, nicht in Aether und kaltem Alkohol löslich. Kochender Alkohol entzieht ihm die Hälfte des Krystallwassers, wovon er 8,48% oder 2 Atome enthält, und löst ein wenig auf, womit er beim Erkalten ein Alkoholat bildet. Durch eine Temperatur von 50 — 55° C. kann ihm alles Krystallwasser entzogen werden. Eine höhere Temperatur zerlegt ihn, indem Alkohol, Weinöl, brennbare Gase und die andern gewöhnlichen Producte, nach Gmelin und Gay-Lussac auch Essigäther gebildet werden.

Aetherschwefelsaurer Strontian ist dem Barytsalze sehr ähnlich, enthält jedoch kein Krystallwasser und wird durch die Wärme noch leichter zersetzt als das Barytsalz. Er ist unlöslich in Aether.

Aetherschwefelsaurer Kalk wird nur schwierig in schönen Krystallen erhalten, die dann längliche Tafeln von vier- und achtseitiger Form darstellen. Sie enthalten 2 Atome oder 11% Krystallwasser, die sie im Vacuum über Schwefelsäure, und bei 80° C. verlieren, ohne zersetzt zu werden. Bis zu 110° C. erwärmt, destillirt Anfangs ganz reiner Aether ab, dem erst später Weinöl folgt, ein Versuch, der für die Ansicht über die Constitution der Aetherschwefelsäure von Wichtigkeit ist. Destillirt man das krystallisirte Salz mit Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure oder Bernsteinsäure, so erhält man die Verbindungen dieser Säuren mit Aether.

Der ätherschwefelsaure Kalk ist sehr luftbeständig, in Wasser leicht löslich, absoluter Alkohol nimmt erst sein Krystallwasser auf und löst ihn dann. In Aether ist er unlöslich. Mit ätherschwefelsaurem Natron liefert er ein Doppelsalz.

Aetherschwefelsaure Magnesia krystallisirt in quadratischen Tafeln und vierseitigen Prismen, die 4 Atome Krystallwasser

enthalten (20,65%), an der Luft verwittern, leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Bei 80° C. verliert das Salz 2 Atome Wasser (10,37%) und enthält dann 11,51%, eben so im Vacuum über Schwefelsäure. Verweilt es indessen zu lange darin, 8 Wochen, so büsst es alles Wasser ein, eben so durch eine Wärme von 90° bis 100° C. Kochender Alkohol entzieht ihm gleichfalls das Wasser.

Aetherschwefelsaure Thonerde krystallisirt sehr schwierig, zersetzt sich bei gelinder Wärme und beim Abdampfen im Vacuum sehr leicht. Sie bildet meist eine gummiähnliche Masse, welche leicht zerfliesst und in Alkohol auflöslich ist. Sie enthält Krystallwasser.

Aetherschwefelsaures Manganoxydul erhält man in morgenrothen tafelförmigen Krystallen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen, 4 Atome, 19% Wasser enthalten das sie sehr hartnäckig an sich halten.

Aetherschwefelsaures Eisenoxydul kann man erhalten durch Auflösen reiner Feilspäne in freier Säure. Es bildet grünliche, vierseitige Prismen, die sich leicht an der Luft zersetzen, Krystallwasser enthalten, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

Aetherschwefelsaures Eisenoxyd, bereitet durch Auflösen des Oxydhydrats in freier Säure oder Fällen des Barytsalzes mittelst des schwefelsauren Oxydes, krystallisirt schwierig in gelben Tafeln, die Wasser enthalten, leicht zerfliessen und sich zersetzen, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Aetherschwefelsaures Kupferoxyd erhält man in schönen grossen, blauen, achtseitigen Tafeln, die dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören, luftbeständig, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind, 4 Atome oder 18,62% Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure nicht verlieren. Bleibt das Salz sehr lange, 8 Wochen, im Vacuum, so zersetzt es sich vollständig. Eben so bei einer Temperatur, die höher als 100° C. liegt.

Aetherschwefelsaures Kobaltoxyd bildet grosse dunkelrothe Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen, luftbeständig sind, 4 Atome Wasser enthalten

von denen sie 2 Atome, 9,5% im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Mit dem Kalisalze bildet es keine Doppelverbindung. — Ganz ähnlich verhält sich das Nickelsalz.

Aetherschwefelsaures Zinkoxyd krystallisirt in grossen, wasserhellen Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen, 10,23%, 2 Atome Wasser enthalten, das sie bei 50° — 60° und im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Lässt man das Salz dann noch länger im luftleeren Raume, so zersetzt es sich vollständig. Fällt man das Zinkoxyd durch Ammoniak, so krystallisirt aus der Flüssigkeit ein Salz heraus, welches Aetherschwefelsäure, Zinkoxyd und Ammoniak enthält. — Ganz ähnlich ist das Cadmiumsalz.

Aetherschwefelsaures Uranoxydul und Uranoxyd krystallisiren beide schwierig, enthalten Krystallwasser und lösen sich leicht in Alkohol auf. Durch eine Temperatur von 60 — 70° C. werden sie zersetzt.

Aetherschwefelsaures Quecksilberoxyd ist kaum krystallisirt zu erhalten, enthält Krystallwasser und besitzt eine grosse Neigung zur Zersetzung. Es ist in Alkohol löslich.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd, a) neutrales. Dieses Salz wird erhalten, wenn man Aetherschwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd sättigt. Es krystallisirt in grossen Tafeln des zwei- und zweigliedrigen Systems, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether auflösen, 7,28% oder 2 Atome Wasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Bei einer Temperatur von 80° C. entweicht Wasser, dem sehr bald Weinöl in grosser Menge folgt, von Alkohol und Aether begleitet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich leicht und lässt sich selbst in gut verschlossenen Gefässen nicht aufbewahren. Fällt man das Salz durch Ammoniak, so erhält man aus der abfiltrirten Flüssigkeit ein dem margarinsauren Kali ähnliches Salz, welches Bleioxyd und Ammoniak enthält.

b) Das basische Salz erhält man, wenn man das vorhergehende mit Bleioxydhydrat digerirt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Es krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer festen Masse ein, die kein Krystallwasser enthält, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. An der

Luft zieht es Kohlensäure an, und die Auflösung desselben wird dadurch in das neutrale Salz verwandelt, was ein hindurch geleiteter Strom von Kohlensäure schnell bewirkt. Diese Verbindung ist viel beständiger als die neutrale. Bei der Destillation erhält man Alkohol und so viel Weinöl, dass sich dieses Salz am besten zur Darstellung dieses Körpers eignet. Es besteht aus:

$$2\,\dot{P}b\,2\ddot{S}\,\dot{A}e.$$

Aetherschwefelsaures Silberoxyd krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen, die sich in Alkohol auflösen. Sie enthalten 7,15% Wasser (2 Atome), die sie im Vacuum über Schwefelsäure nicht verlieren und die ihnen auch durch Wärme nicht entzogen werden können.

II.

Ueber Fuselöl.

Mulder *) hat gefunden, dass das sogenannte Fuselöl aus Getreidebranntwein in seiner Zusammensetzung mit dem des aus Wein destillirten Branntweins, wie sie von Liebig und Pelouze gefunden worden ist (s. d. Journ. Bd. 9. 171; ausführlich: Annalen der Pharmacie, September 1836) übereinstimmt. Durch wiederholte Destillation des rohen Fuselöls über einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und Trocknen über Chlorcalcium erhält man dasselbe rein. Es ist hell grüngelb, sehr durchdringend von Geruch und scharf von Geschmack. Von kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, von ätzenden aber zersetzt und eine fette Säure daraus abgeschieden, welche der Oenanthsäure gleichkommt. Diese Säure lässt sich aus dem Alkali, mit dem das rohe Oel destillirt worden, durch Schwefelsäure absondern. Von Alkohol und Aether wird das Oel aufgelöst, sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,8854. Für sich destillirt wird es zum Theil zersetzt.

Das Resultat der Analyse war:

*) Poggendorff's Annalen, 1837. 9.

C_{60} 77,11
H_{106} 11,13
O_7 11,76
100,00

Dieses rohe Oel ist jedoch eine Verbindung zweier Oele, welche durch Destillation über Aetzkali getrennt werden können. Durch wiederholtes Abziehen über Kali erhält man ein eigenes Oel, vom rohen ganz verschieden, im Geruche dem Wasserfenchel ähnlich. Bei Anwendung einer Kalilauge, die $\frac{1}{8}$ Kali enthielt, fiel der Kohlenstoffgehalt des Oels um 1 p. C. höher aus, als bei Anwendung einer Lauge mit $\frac{1}{12}$ Kali. Der Verfasser berechnet die für diese Oele gefundene Zusammensetzung zu:

C_{42} 79,33
H_{70} 10,79
O_4 9,88.

Zieht man diese Zusammensetzung von der des rohen Oels ab, so hat man:

$C_{60}\ H_{106}\ O_7 - C_{42}\ H_{70}\ O_4 = C_{18}\ H_{36}\ O_3$
= Kohlenstoff 72,39
Wasserstoff 11,82
Sauerstoff 15,79
100,00.

Diess ist aber die Zusammensetzung des Oenanthsäureäthers von Liebig und Pelouze. Durch die Destillation des rohen Oels über Aetzkali ist dieser Aether zersetzt und Oenanthsäure gebildet worden, welche durch Schwefelsäure von dem Kali getrennt wurde. Die fette Säure aus Alkohol krystallisirt und getrocknet, gab:

Kohlenstoff 74,187
Wasserstoff 11,515
Sauerstoff 14,298;

es ist also Oenanthsäure.

Wird bei der Destillation des rohen oder des letztern Oels die Kalilauge concentrirt angewandt, so löst sich das Oel ganz in Kali auf. Destillirt man dann mit Wasser, so geht erst Alkohol und dann ein flüchtiges dickflüssiges Oel über, dessen Zusammensetzung ist:

$C_{42}\ H_{70}\ O_4 - C_{18}\ H_{36}\ O_3 = C_{24}\ H_{34}\ O.$

Kohlenstoff 85,46
Wasserstoff 9,88
Sauerstoff 4,66.

Durch stärkere Kalilauge wird das Oel ganz zersetzt.

Destillirt man das rohe Oel, so kocht es bei 281°, wird aber schon bei 150 braun. Das überdestillirte hat den Geruch der fetten Säure, wenn es durch Destillation über kohlensaurem Natron gereinigt war. Es gab bei der Analyse:

Kohlenstoff 75,541 — 75,855
Wasserstoff 11,422 — 11,607
Sauerstoff 13,037 — 12,538.

Bei Destillation ist also ein Viertheil des letztern Oels zersetzt worden. Durch wiederholte Destillation bringt man das rohe Oel in seiner Zusammensetzung dem Oenanthsäure-Aether näher.

Das rohe Fuselöl von Malzbranntwein besteht also aus zwei ätherischen Oelen, aus Oenanthsäure-Aether und einem eigenen Oel, welches der Verf. Oleum siticum (σῖτος, frumentum) nennt.

Die Formel für das rohe Oel des Malzbranntweins ist also:

$$2\ C_{18}\ H_{36}\ O_3 + C_{24}\ H_{34}\ O.$$

Was nach dem Abdestilliren von dem rohen Oele in der Retorte zurückgeblieben ist, enthält neben der fetten Säure und dem überschüssigen kohlensauren Natron auch Kupferoxyd. Wird das Gemenge mit Wasser ausgekocht, filtrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure gesättigt, so giebt sie eine Lage eines fettigen Körpers. Dieser mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst, zeigt sich beim Verdunsten in dreierlei Gestalten. Geschieht die Verdunstung schnell, so bekommt man einen butterartigen Stoff, welcher ein Monohydrat von Oenanthsäure ist. Geschieht die Verdunstung langsam aus einem hohen Cylinderglase, so bekommt man obenauf eine Lage eines klaren Oels, an deren Unterseite sich Krystalle von wasserfreier Oenanthsäure bilden; das Oel selbst ist Oenanthsäure-Bihydrat.

Die Krystalle gaben bei der Analyse:

Kohlenstoff	14 At.	=	74,71
Wasserstoff	26 „	=	11,33
Sauerstoff	2 „	=	13,96
			100,00;

0,728 in Ammoniakgas gebracht, nahmen um 0,025 an Gewicht zu, darnach würde das Atomgewicht der Säure sein: 3122,1 × ½ = 1561,0.

Mit kohlensaurem Natron gekocht, löst sich die Oenanthsäure auf. Alkohol nimmt das önanthsaure Natron auf, das beim Erkalten in silberglänzenden Nadeln krystallisirt. Zu einer Auflösung dieses Salzes wurde salzsaures Silber gebracht, wobei sich önanthsaures Silberoxyd niederschlug.

1,222 desselben gaben 2,303 Kohlensäure und 0,890 Wasser
2,228 — — 0,333 Silber.

Darnach ist die Atomenzahl = 3541,6 und die Zusammensetzung in 100:

Kohlenstoff	73,733
Wasserstoff	11,411
Sauerstoff	14,856.

Aus dem Kupfersalze ergab sich das Atomgewicht = 3537,5, aus dem Bleisalze = 2631,6; eine andere Auflösung von önanthsaurem Natron gab mit salpetersaurem Silber ein von dem obigen verschiedenes Silbersalz, aus welchem sich das Atomgewicht = 2220,4 ergab.

Aus der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der fetten Säure des Getreidebranntweins mit der des Weinbranntweins ergiebt sich, dass auch die Salze der erstgenannten Säure derselben Modification ausgesetzt sind, welche Liebig und Pelouze gefunden haben.

Von den Salzen der Getreidesäure gaben nämlich:

erstes Silbersalz	3541,6 ×	2½	= 1416,6
zweites Silbersalz	2220,4 ×	⅔	= 1480,3
Bleisalz	2631,6 ×	½	= 1315,8
Kupfersalz	3537,5 ×	2½	= 1415,0.

Ein neutrales önanthsaures Salz konnte der Verf. nicht erhalten.

Das fette Oel, welches, wie oben angegeben, bei sehr langsamer Verdunstung aus dem Alkohol erhalten wird, ist durchsichtig, farblos, von 0,881 spec. Gew. Durch gelinde

Erwärmung wird das Wasser daraus vertrieben und wasserfreie Säure bleibt zurück. Chlorcalcium und selbst wasserfreie Oenanthsäure entziehen ihm Wasser.

Es war zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff 14 = 64,57
Wasserstoff 30 = 11,29
Sauerstoff 4 = 24,14,

und ist also ein Bihydrat von Oenanthsäure.

Die sublimirte feste Säure, in Alkohol gelöst, gab die nämlichen Salze, welche Liebig und Pelouze gefunden haben. Ein Silbersalz gab das Atomgewicht = 1007,7 × 1/7 = 1439,6 und war also ein Salz von ungewöhnlicher Zusammensetzung.

Die Säure in diesem Salze war zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff 74,272
Wasserstoff 11,631
Sauerstoff 14,097.

Das Monohydrat der Oenanthsäure, durch schnelles Abdunsten einer alkoholischen Lösung der fetten Säure aus dem Fuselöle des Kornbranntweins erhalten, war butterartig und sah aus wie jenes, das aus dem schwarzen kupferhaltigen Stoffe durch Sublimation gewonnen war. Die Zusammensetzung fand der Verfasser:

Kohlenstoff 14 At. = 69,27
Wasserstoff 28 „ = 11,39
Sauerstoff 3 „ = 19,34;

folglich ist der Stoff Oenanthsäure-Monohydrat.

Wenn man das Sublimat, welches sich ansetzt, wenn kein fettes Oel mehr ausgetrieben wird, sammelt, so bekommt man einen Körper, der mehr Festigkeit hat, als letzteres. Derselbe ist eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit 1 At. Monohydrat. Ueber Schwefelsäure getrocknet, lieferte er:

Kohlenstoff 72,665 — 72,584
Wasserstoff 12,196 — 11,858
Sauerstoff 15,187 — 15,558.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die schöne Entdeckung von Liebig und Pelouze auch über den Weingeist aus Getreide Licht verbreitet und dass vermuthlich der Oenanthsäure-Aether bei allen Weingährungen gebildet wird.

In dem Weinbranntwein fanden Liebig und Pelouze kein beigemischtes Oel, während der Getreidespiritus ein solches enthält. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins würde nach Dumas aus $C_5 H_{12} O$ zusammengesetzt sein.

Den Gehalt des Branntweins an Oenanthsäure-Aether und Oenanthsäure kann man durch ätzendes und kohlensaures Natron sehr leicht bestimmen.

Man destillirt die Flüssigkeit mit dieser Substanz, fügt Schwefelsäure zu dem Rückstande, filtrirt und berechnet aus dem Atomverhalten des Aethers, der Säure und des Oleum siticum die Quantitäten.

5 Kilogramme Malzbranntwein wurden mit 30 Grammen kohlensaurem Natron destillirt. Nachdem die Hälfte überdestillirt war, wurde diese wieder zurückgegeben und abermals destillirt. Nach Filtration des Rückstandes, Hinzufügung von Schwefelsäure und Sammlung des Fettes auf einem Filter blieb an Oenanthsäure zurück 0,155 Gr. Eine Wiederholung gab 0,140 Gr. Oenanthsäure.

5 Gr. Malzbranntwein mit 10 Gr. Aetznatron destillirt, gaben 0,189 Gr. Oenanthsäure, bei Wiederholung des Versuches 0,182.

Es sind also in 1000 Theilen Malzbranntwein:

Oenanthsäure	Vers. 1.	0,031
	Vers. 2.	0,028
Oenanthäther	Vers. 1.	0,009
	Vers. 2.	0,009
Ol. siticum	Vers. 1.	0,005
	Vers. 2.	0,005.

5 Kilogrammen französischer Weingeist gaben:

Oenanthsäure durch kohlensaures Natron 0,056

Oenanthsäure durch ätzendes Natron 0,093;

in 1000 Theilen Franzbranntwein sind also enthalten:

Oenanthsäure	0,011
Oenanthäther	0,007.

III.

Alkargen.

Dr. Bunsen hat seine höchst interessanten Untersuchungen über eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik enthalten, von welchen der erste Abschnitt in d. J. Bd. 10. 473 im Auszuge mitgetheilt wurde, fortgesetzt. Seine neueste Arbeit, von welcher das Nachstehende ein gedrängter Auszug ist, handelt von dem Producte der directen Einwirkung von Sauerstoff auf das Alkarsin. Er nennt dasselbe vorläufig *Alkargen.*

Der Verf. macht zuerst auf einige Vorsichtsmaassregeln aufmerksam, deren Befolgung er bei der Handhabung der von ihm entdeckten Stoffe auf das Dringendste empfiehlt. Es gehört dahin, dass alle Versuche im Freien vorgenommen werden müssen, da der Geruch des Alkarsins in geschlossenen Räumen unerträglich ist, dass man wegen der grossen Selbstentzündlichkeit des Alkarsins bei den Versuchen stets Wasser zur Hand habe, dass man möglichst das Ueberfüllen desselben aus einem Gefässe in ein anderes vermeide und, wenn es nöthig ist, nie versäumen darf, die Gefässe mit Kohlensäure zu füllen, widrigenfalls sich die Substanz im Gefäss entzündet.

Bei der Darstellung des Alkargens muss der Sauerstoff Anfangs nur sehr langsam zugelassen werden. Später ist diess nicht mehr erforderlich, indem die Oxydation in dem Maasse schwieriger von Statten geht, als der Gehalt an Alkargen in der Flüssigkeit zunimmt. Anfangs scheiden sich schöne Krystalle von Alkargen aus, die sich aber wegen der Selbstentzündlichkeit des sie umgebenden Alkarsins nicht mechanisch trennen lassen. Nach und nach verdickt sich die Flüssigkeit zu einer weissen körnigen Masse, die bei schneller Oxydation bräunlich aussieht. Neben dem Alkargen entsteht bei dieser Oxydation noch ein unerträglich riechender, im Wasser löslicher ätherartiger Stoff, das *Hydrarsin*, bei schneller Oxydation auch arsenige Säure. Die erhaltene bräunliche Masse löst sich im Wasser mit Hinterlassung der arsenigen Säure auf. Man filtrirt und dampft im Wasserbade ab, bis die Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Diese ist in absolutem Alkohol löslich, der beim Erkalten das Alkargen in Krystallen

absetzt, die noch mit Hydrarsin und arseniger Säure verunreinigt sind. Man sammelt sie auf einem kleinen Filter und wäscht sie mit etwas absolutem Alkohol aus, welcher das Hydrarsin leichter als das Alkargen löst. Die Aussüssflüssigkeit vereinigt man mit der anfänglichen Mutterlauge, aus der man noch viel Alkargen erhält. Von einem grossen Theile des Hydrarsins lassen sich die Krystalle auch durch Auspressen zwischen Löschpapier oder dadurch befreien, dass man sie wiederholt in Wasser löst und im Wasserbade zur Trockene abraucht, wobei sich das Hydrarsin verflüchtigt. Um die arsenige Säure zu trennen, behandelt man die Auflösung der Krystalle mit Eisenoxydhydrat in der Kälte. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann zwar etwas Eisenoxyd in Auflösung, dampft man sie indessen ab, so scheidet sich ein Theil wieder aus, ein anderer aber bleibt in der alkoholischen Lösung, wenn man die Substanz einer wiederholten Krystallisation unterwirft. Da das Alkargen aus hydrarsinhaltiger Flüssigkeit schwer krystallisirt, so thut man am besten, das Hydrarsin aus dem oxydirten Alkarsin durch Pressen zwischen Papier abzusondern und dann durch absoluten Alkohol und Eisenoxydhydrat vollends zu reinigen. Dabei kann man das Hydrarsin zugleich gewinnen.

Das reine Alkargen bildet spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose oder weisse Krystalle, die geschoben vierseitige Säulen mit ungleicher gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung darstellen. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos und fast geschmacklos. An trokkener Luft sind sie beständig, an feuchter zerfliessen sie. Wasser und verdünnter Alkohol löst sie leicht, absoluter weniger leicht und setzt beim Erkalten das Gelöste wieder ab. Wasserhaltiger Aether löst etwas auf, reiner nicht. Das Alkargen besitzt eine schwach saure Reaction und scheint sich mit Basen verbinden zu können, die Verbindungen sind aber so unbeständig, dass man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt es eine gummiartige Masse, mit Eisenoxydhydrat gekocht eine braune Lösung, die sich beim Abdampfen zersetzt. Kupferoxydhydrat giebt damit eine blaue Lösung, die im luftleeren Raume zur blauen extractartigen Masse eintrocknet; beim Kochen derselben scheidet sich sehr fein zertheiltes Kupferoxyd aus. Mit Säuren

vereinigt sich das Alkargen nicht. Rauchende Salpetersäure und Königswasser bewirken keine vollständige Oxydation. Die entstehenden Zersetzungsproducte sind noch nicht näher untersucht.

Bis zu 200° C. erhitzt, schmilzt das Alkargen zu einer Flüssigkeit, die erst bei 90° wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Während des Schmelzens findet schon theilweise Zersetzung statt. Bei 230° C. wird die Substanz völlig zersetzt, färbt sich dunkel, stösst nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsenik und arsenige Säure ab. Unter dem Einflusse einiger stark desoxydirender Substanzen erleidet das Alkargen ebenfalls Zersetzungen. Zinnchlorür und phosphorige Säure, mit einer Auflösung von Alkargen erwärmt, bewirken die Ausscheidung von Alkarsin.

Schwefelwasserstoff fällt selbst bei Gegenwart freier Säure kein Schwefelarsenik aus den Lösungen des Alkargens, bewirkt aber die Ausscheidung eines vom Alkarsin verschiedenen öligen, lauchartig riechenden Körpers.

Das Alkargen wirkt ungeachtet seines grossen Arsenikgehalts doch fast gar nicht als Gift. Frösche, denen bis zu einem Gran Alkargen gegeben worden war, blieben gesund; während die geringste Menge arseniger Säure auf diese Thiere sehr heftig wirkt. Das Arsenik ist im Alkargen, gleichsam durch organische Verwandtschaft gebunden, zum unschädlichen Stoffe geworden.

Die Analyse des Alkargens bietet keine Schwierigkeit dar. Wasserstoff und Kohlenstoff lassen sich nach der Liebig'schen Methode ermitteln. Der Arsenikgehalt erfordert aber eine getrennte Bestimmung. Die drei- bis viermal umkrystallisirte Verbindung wurde bei 109° in einem trockenen Luftstrome entwässert. Es gelang nach keiner der bekannten Methoden vollständig, das Arsenik vom Kupferoxyd zu scheiden, mit welchem es in der Verbrennungsröhre gemengt war. Der Verf. bewirkte endlich die Oxydation des Alkargens durch chlorsaures Kali. Das Alkargen wurde mit dem 60—80fachen des Oxydationsmittels oxydirt, das Product in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff das Arsenik als Schwefelarsenik ausgefällt.

Das Resultat der Analyse war:

Kohlenstoff	16,97
Wasserstoff	4,88
Sauerstoff	27,43
Arsenik	50,72
	100,00

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

C_4	305,6	=	16,67 Proc.
H_{14}	87,3	=	4,76 „
O_5	500,0	=	27,28 „
As_2	920,0	=	51,29 „
	1812,9	=	100,00 „

Das Alkargen enthält also 2 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff mehr als das Alkarsin. Diese ersten sind vielleicht als Wasser in der Verbindung enthalten, wie aus der Entstehung des Alkargens aus dem Alkarsin zu folgen scheint, wobei letzteres wahrscheinlich 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser aufnimmt.

1 At. Alkarsin $C_4 H_{12} As_2$
4 „ Sauerstoff O_4
1 „ Wasser $H_2 O$
} = $C_4 H_{14} As_2 O_5$ = 1 At. Alkargen.

Durch desoxydirte Stoffe zerfällt das Alkargen wieder in die Substanzen, aus denen es entstand:

1 At. Alkargen $C_4 H_{14} As_2 O_5$ } $C_4 H_{12} As_2$ = 1 At. Alkarsin
1 „ phosphorige Säure $P_4 O_6$ } $P_4 C_{10}$ = 2 „ Phosphors.
$H_2 O$ = 1 „ Wasser;

oder

1 At. Alkargen $C_4 H_{14} As_2 O_5$ } $C_2 H_{12} As_2$ = 1 At. Alkarsin
2 „ Zinnchlorür $Sn_4 O_4 Cl_8 H_8$ } $Sn_4 O_8 Cl_8 H_8$ = 1 „ Zinnchlorid.
$H_2 O$ = 1 „ Wasser.

Dieses Verhalten führt darauf, das Alkargen als ein Oxydhydrat des Alkarsins zu betrachten, entsprechend der Formel:

$$(C_4 H_{12} As_2 + O_4 + H_2 O).$$

Der Verf. vermuthet auch bereits die Existenz der Verbindung $C_4 H_{12} As_2 + O_4$, und glaubt, dass das Wasseratom durch andere Wasserstoffsäuren sich ersetzen lasse *).

*) Berzelius hält es für wahrscheinlich, dass das Alkarsin 1 At. Sauerstoff enthalte, indem dann die Bildung desselben darauf beruhen

Zu der Aethertheorie scheint das Alkargen in keiner einfachen Beziehung zu stehen. Im Sinne der Acetyltheorie aber erscheint es als ein wasserhaltiger überacetylsaurer Arsenikwasserstoff, nämlich $C_4 H_6 . O_4 + As_2 H_6 + H_2 O$. Man würde dann 4 Oxydationsstufen des Acetyls ($C_4 H_6$) annehmen können:

$C_4 H_6 = \overline{Ac}$ unbekannt

$\dot{\overline{Ac}}$ im Aldehyd und vielleicht im Alkarsin

$\ddot{\overline{Ac}}$ in der wasserhaltigen Aldehydsäure

$\dddot{\overline{Ac}}$ in der wasserhaltigen Essigsäure

$\ddddot{\overline{Ac}}$ im Alkargen.

Der Verf. verspart seine Ansichten über die Zusammensetzung des Alkargens auf den Schluss seiner Abhandlungen.

IV.

Darstellung des Aconitins.

Nach Berthemot erhält man das Aconitin aus den getrockneten Eisenhutblättern, indem man ein alkoholisches Extract daraus bereitet, dieses in Wasser löst, filtrirt und die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke eindampft. Das Residuum wird in Alkohol von 40° gelöst, mit thierischer Kohle behandelt, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Das weingeistige Extract wird in Wasser aufgenommen, filtrirt, mit ein wenig Schwefelsäure versetzt, durch Kohle filtrirt, eingedickt und mit Kalkmilch vermischt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, welcher das Aconitin enthält und von dem man die darüber befindliche Flüssigkeit trennt. Der Niederschlag wird getrocknet, mit kochendem Alkohol behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade abdestillirt, der harzige Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit thierischer Kohle entfärbt und das gelbliche Filtrat durch Ammoniak gefällt. Das Aconitin sondert sich aus, indem es sich sogleich mit Wasser verbindet

würde, dass 1 At. arsenige Säure und 2 At. Essigsäure beim Erhizzen in 4 At. Kohlensäure und 1 At. Alkarsin zerfielen. Der Verf. wird diese Vermuthung durch neue Versuche prüfen.

und eine weisse Farbe annimmt. Sammelt man es, um es zu trocknen, so verliert es das Wasser, wird bräunlich, spröde und leicht zu einem gelblichen Pulver zerreiblich. Das Aconitin scheint nicht krystallisationsfähig zu sein; es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Es sättigt die Säuren, hat einen sehr scharfen Geschmack und ist, im Zustande des Hydrats auf die Zunge gebracht, schon in sehr geringer Quantität von stark lähmender Wirkung. Von dem Geiger'schen Aconitin unterscheidet es sich, dass es, auf die Pupille gebracht, Erweiterung derselben bewirkt, während jenes Zusammenziehung hervorruft. — T. Morson in London hat eine einfachere Methode angegeben (Poggendorff's Annalen, XXXX. 175). Man behandelt das alkoholische Extract aus der trockenen Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure, um das fette Oel abzusondern, und setzt zu der Lösung einen Ueberschuss von Ammoniak. Das Aconitin, welches dabei niederfällt, braucht nur durch Umkrystallisiren in Aether und Behandeln mit Thierkohle gereinigt zu werden.

V.

Jervin.

(Poggendorff's Annalen 1837. 8.)

Hr. Eduard Simon hat in der Wurzel von Veratrum album (Rad. Hellebori albi) neben dem Veratrin eine neue Pflanzenbase entdeckt, die er Jervin nennt, vom spanischen Namen des Giftes des Helleborus, de Jerva.

Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, oft ausgekocht und die saure geklärte Flüssigkeit mit reinem schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, die Lösung durch Kohle entfärbt und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese wird ausgepresst, wodurch das lösliche Veratrin entfernt wird. Durch nochmaliges Befeuchten mit Spiritus und Auspressen erhält man das Jervin fast rein. Die ausgepresste Flüssigkeit enthält noch Jervin und Veratrin. Um sie zu trennen, verdampft man zur Trockene

und kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Das Jervin bildet ein sehr schwer lösliches Salz mit Schwefelsäure, das beim Erkalten niederfällt, während das schwefelsaure Veratrin gelöst bleibt. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird mit dem Rückstande nochmals wiederholt. Durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt man die schwefelsaure schwer lösliche Verbindung des Jervins.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft der neuen Base ist, dass sie mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure Verbindungen bildet, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Die schwefelsaure Verbindung ist die schwer löslichste. Durch überschüssige Säure werden die schwer löslichen Salze nicht bedeutend löslicher. Essigsäure und Phosphorsäure bilden leicht lösliche Salze, die durch die früher genannten Säuren gefällt werden. Durch Alkohol werden die schwer löslichen Salze der Base gelöst, doch minder leicht als die Salze der übrigen organischen Basen.

VI.

Chemische Untersuchung des Tschornasems oder der schwarzen Ackererde der südlichen Gouvernements Russlands.

Von

R. Hermann.

Die Russen bezeichnen mit dem Worte Tschornasem, deutsch Schwarzerde, ungefähr das, was die Deutschen Marschboden, humusreiche Dammerde nennen.

Der Tschornasem ist dagegen, wegen seiner weiten Verbreitung in Russland, ein geognostisches Phänomen. Die südliche Hälfte des europäischen Russlands, vom Gouvernement von Räsan bis zu dem Kaukasus, ist mit ihm stellenweise bedeckt; gegen Westen zieht er sich bis nach Ungarn und gegen Osten sind seine Grenzen ganz unbekannt. Aus Omsk, Krasnojarsk und selbst Nertschinsk erhielt ich Proben von Erde, die ganz den Charakter des Tschornasems trug.

Die Lagerungsverhältnisse der Schwarzerde sind sehr einfach; sie bildet stets die obersten Schichten und erscheint sel-

ten aufgeschwemmt, sondern meistentheils an Ort und Stelle entstanden. Sie bildet Schichten, die in der Regel 1—3 Fuss dick sind, doch findet man sie auch, namentlich da, wo sie zusammengeschwemmt vorkommt, bis zur Mächtigkeit einiger Lachter.

Die Schwarzerde überdeckt grosse Strecken; es giebt ganze Gouvernements, wie die von Charkow, Tambow, Pensa, wo man fast keine andere Formation vorfindet.

In andern Gegenden findet man sie jedoch nur stellenweise, und hier kann man eine besondere Beziehung der Schwarzerde zu ihrer Basis bemerken. Flugsand und fetter Letten bildeten sich nicht zu Tschornasem um.

Die Schwarzerde ist ein inniges Gemenge aus organischen Resten und den Producten ihrer Verwesung mit Sand, Lehm oder Mergel.

Sie ist eine Art Torf, doch von ihm wesentlich dadurch verschieden, dass Torf unter Wasser entstand, während die Vegetabilien, die die Entstehung der Schwarzerde veranlassten, unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft verwesten.

Die Farbe der Schwarzerde ist in der Regel umbrabraun, geht aber durch alle Nüancen in Schwarz über.

Der Tschornasem ist für Russland von der grössten Wichtigkeit; er ist für dieses Land das, was die Steinkohlen für England sind: die hauptsächlichste Basis der Volksthätigkeit. Der Reichthum Russlands an landwirthschaftlichen Producten wird hauptsächlich durch das Vorhandensein der Schwarzerde bedingt.

Sie ist jedoch von verschiedener Fruchtbarkeit. Es giebt sogenannte Jungfernerde; Erde, die noch nicht von der Pflugschaar berührt wurde. Diese ist die fruchtbarste. Je häufigern Culturen sie unterworfen wurde, desto mehr nimmt ihre Fruchtbarkeit ab, wiewohl man an ihrem äussern Ansehen keine Veränderung bemerken kann. In solchen Gegenden, wo noch viel unbebautes Land vorkommt, giebt diese verschiedene Fruchtbarkeit des Bodens Veranlassung zu der Erscheinung der Perelogi, wandernder Ackerleute. Ist nämlich der Boden nicht mehr ergiebig genug, so verlässt man ihn und sucht neuen, fruchtbaren auf. Nach einer Reihe von Jahren kehrt man wieder zu den alten Stellen zurück, die während der

Zeit durch die Ruhe wieder fruchtbar geworden sind, und beutet sie von Neuem aus. In den bevölkertern Districten, wo dieses Herumwandern nicht mehr angeht, sucht man durch die dreifeldrige Brachwirthschaft dasselbe zu erreichen.

Woher kommen aber diese Erscheinungen, diese Verminderung der Fruchtbarkeit der Schwarzerde durch wiederholte Cultur, da doch schon ihr Aeusseres lehrt, dass sie noch eine grosse Menge Humus enthalten müsse, und dieses von Neuem Fruchtbarwerden durch Ruhe?

Diese Fragen haben die Landwirthe schon vielseitig beschäftigt und dieselben Fragen wurden auch mir im Namen mehrerer Mitglieder der um die russische Landwirthschaft so vielseitig verdienten K. Moskau'schen Ackerbau-Gesellschaft, von ihrem Herrn Vice-Präsidenten, Fürsten S. Gagarin, vorgelegt, um zu versuchen, sie auf chemischem Wege zu beantworten.

Ich glaubte mich diesem ehrenden Auftrage nicht entziehen zu dürfen und werde mich glücklich schätzen, wenn durch nachfolgende Arbeit einige neue Thatsachen rücksichtlich der Natur der Bestandtheile der Ackererde und der Art ihrer Veränderung durch die Cultur des Bodens für die Wissenschaft gewonnen sein sollten.

Welches sind die organischen Bestandtheile der Schwarzerde?

Befragt man die Lehrbücher der Agronomie in dieser Beziehung, so erhält man die Antwort:

Humuskohle,
Humus oder Moder und
Humusextract.

Diese Auskunft schien mir aber ungenügend. Es ist nämlich unbestreitbar, dass die organischen Bestandtheile der Schwarzerde grösstentheils als Producte der vegetabilischen Fäulniss betrachtet werden müssen. Diess zugegeben, so wird man eine genügendere Antwort bekommen, wenn man die Frage an die Chemie richtet und sie so stellt: Welches sind die Producte der Fäulniss vegetabilischer Substanzen und welches sind demnach die Stoffe, die möglicher Weise in der Schwarzerde vorkommen könnten? Die Antwort findet sich dann in den von verschiedenen Chemikern angestellten Analy-

sen des Torfes und anderer Producte der Verwesung vegetabilischer Substanzen.

Hier erscheinen abermals:

Humuskohle,
Humus und
Humusextract,

aber ausserdem noch die von Einhof und v. Pontin in dem Torf aufgefundene Essigsäure und Aepfelsäure und die erst vor einigen Jahren von Berzelius in den Producten der Zersetzung vegetabilischer Substanzen entdeckte Quellsäure und Quellsatzsäure.

Alle diese Substanzen mussten daher bei einer neuen Analyse der Schwarzerde berücksichtigt werden.

Um gleich zu einem allgemeinern Resultate zu gelangen, wurde sibirische Schwarzerde von verschiedenen Fundörtern zusammengemischt und dieses Gemenge nachstehenden Versuchen unterworfen.

1) Auszug mit Wasser.

Schwarzerde wurde mit destillirtem Wasser digerirt und die Flüssigkeit hierauf filtrirt. Man erhielt eine Solution, die bei der Verdunstung gelb wurde und endlich einen braunen Rückstand hinterliess. Die Quantität dieses Rückstandes war nur unbedeutend. 1000 Theile trockener Schwarzerde gaben mit Wasser ausgezogen nur 2,250 Theile Rückstand, der aus 1,750 brennbaren und 0,500 salzigen Theilen bestand.

2) Auszug der Schwarzerde mit kohlensaurem Natron.

Schwarzerde mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, giebt eine dunkelbraune Brühe.

Verdünnte Schwefelsäure fällt nach der Saturation des Natrons aus dieser braunen Lösung einen voluminösen braunen Niederschlag, den ich mit a. bezeichnen will.

Setzt man zu der von a. abgelaufenen Flüssigkeit Kupfervitriol und saturirt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt ein grüner Niederschlag, dessen erste Portionen sich wie quellsaures Kupferoxyd, die letzten aber wie basisch schwefelsaures Kupferoxyd verhielten.

Zersetzt man endlich die in der von dem eben erwähnten Kupferniederschlage abgelaufenen Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaksalze durch kohlensaures Natron, verjagt man das kohlensaure Ammoniak durch Einkochen und saturirt man zuletzt das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron durch Schwefelsäure, so müsste man, wenn durch die erwähnten Operationen alle organischen Säuren ausgefällt worden wären, eine Flüssigkeit bekommen, die blos schwefelsaures Natron enthalten könnte. Verdampft man sie aber und glüht man das zurückbleibende Salz in einem verschlossenen Gefässe, so färbt es sich dabei schwarz und verändert seinen ursprünglich neutralen Zustand in den alkalischen. Diese Probe beweist klar, dass in dem Salze noch organische Substanzen und Säuren enthalten waren, die weder durch Schwefelsäure noch durch Kupfervitriol aus der neutralen Flüssigkeit ausgefällt werden konnten. Es war mir übrigens nicht möglich, diese Substanzen aus einer so zusammengesetzten Materie, wie die Schwarzerde ist, rein abzuscheiden und ihre Natur mit Sicherheit auszumitteln. Ich gelangte jedoch zu der Ansicht, dass sie grösstentheils aus einer extractartigen Materie in Verbindung mit Milchsäure und Aepfelsäure bestehen dürften und dass es dieselben Substanzen sind, die man schon so häufig unter dem Namen Humusextract gemeinschaftlich aufgeführt hat. Ich werde für sie auch in dieser Abhandlung jenen Collectiv-Namen beibehalten.

Wir haben jetzt noch zu untersuchen, woraus der Niederschlag a. bestand.

Er hatte ganz das Ansehen der Humussäure. Bei seiner Elementar-Analyse zerfiel er aber in 100 Theilen in:

Kohlenstoff	57,83
Wasserstoff	5,34
Stickstoff	13,69
Sauerstoff	23,14
	100,00.

Diese Zusammensetzung weicht gänzlich von der der Humussäure ab, die nach den Analysen von P. Boullay und von Malaguti aus:

Kohlenstoff	57,48
Wasserstoff	4,76
Sauerstoff	37,76
	100,00

besteht.

Als ich Humussäure nach der Sprengel'schen Methode aus einer sogenannten Jungfernerde aus dem Gouvernement von Räsan darzustellen versuchte, indem ich sie erst mit Salzsäure digerirte und auslaugte und hierauf den Rückstand mit kohlensaurem Natron auszog, so erhielt ich durch Präcipitation der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure einen Niederschlag, der in 100 Theilen bestand aus:

Kohlenstoff	60,80
Wasserstoff	4,12
Stickstoff	8,02
Sauerstoff	27,06
	100,00.

Ackererde aus dem Gouvernement von Nishnei-Nowgorod gab, auf dieselbe Weise behandelt, eine Säure, die ganz gleiche Zusammensetzung hatte, wie die eben erwähnte.

Ackererde aus dem Gouvernement von Räsan, deren Fruchtbarkeit sich durch vieljährige Cultur schon merklich vermindert hatte, gab eine Säure, die folgende Zusammensezzung hatte:

Kohlenstoff	61,90
Wasserstoff	4,31
Stickstoff	11,05
Sauerstoff	22,74
	100,00.

Digerirt man die auf erwähnte Weise dargestellten Säuren mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron, so entbinden sie Essigsäure und scheinen sich anfänglich gänzlich in der Flüssigkeit aufzulösen. Bei der Verdampfung der Essigsäure scheidet sich jedoch der grösste Theil wieder in Form dicker Häute aus der Flüssigkeit aus. Trocknet man die Masse gänzlich ein und zieht man sie wieder mit Wasser aus, so bekommt man eine braune Lösung, die, mit Essigsäure übersättigt, nach Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd, einen Nieder-

schlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd giebt. Die von diesem ablaufende Flüssigkeit ist dunkelgrün gefärbt und giebt mit Ammoniak saturirt einen Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd.

Das aus der Lösung durch Verdampfen und Eintrocknen derselben Ausgeschiedene besteht aus Humussäure mit geringeren Mengen Quellsatzsäure und Spuren Quellsäure. Man kann ihm durch wiederholte Digestionen mit essigsaurem Natron noch eine Portion der letzteren Säuren entziehen, aber es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise reine Humussäure darzustellen.

3) Prüfung des mit Salzsäure und kohlensaurem Natron ausgezogenen Rückstandes der Schwarzerde.

Dieser Rückstand der anfänglich schwarzen Ackererde war nur noch wenig gefärbt. Man konnte darin sehr deutlich organische Reste, namentlich Wurzelfasern, erkennen, auch mochte er etwas der isomerischen Modification der Humussäure, die man ehemals Humuskohle nannte und die weder von Säuren noch von Alkalien gelöst wird, enthalten.

100 Gran dieses Rückstandes gaben, in Sauerstoffgas ausgeglüht, 4,4 Gr. Kohlensäure als Aequivalent dieser Substanzen.

Die organischen Bestandtheile der russischen Schwarzerde sind also:

Wurzelfasern,
isomerische Humussäure,
Humussäure,
Quellsatzsäure,
Quellsäure und
Humusextract.

Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität der Humussäure, Quellsatzsäure und Quellsäure.

Wir haben Analysen der Humussäure von Sprengel, P. Boullay und Malaguti.

Es ist wahrscheinlich, dass Sprengel's Humussäure noch Quellsatzsäure und mithin auch Stickstoff enthielt.

Dasselbe kann man aber nicht von der Säure sagen, die

Malaguti untersuchte, da er sie durch Zersetzung von Zukker vermittelst Schwefelsäure beim Abschluss der atmosphärischen Luft darstellte. Die Sättigungs-Capacität dieser Säure betrug 2,510 oder $^1/_{15}$ des Sauerstoffgehalts der Säure, und ihre Zusammensetzung war folgende:

		berechnet:	gefunden:
C 30	2293	57,6	57,48
H 30	187	4,7	4,76
O 15	1500	37,7	37,76
	3980	100,0	100,00.

Gleichzeitig erhielt Malaguti bei der Zersetzung des Zuckers durch verdünnte Schwefelsäure eine Substanz, die ganz das Ansehen und die Zusammensetzung der Humussäure hatte, sich aber durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien von ihr unterschied, also isomerische Humussäure war. Sie bestand aus:

C	57,39
H	4,72
O	37,89
	100,00.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diess dieselbe Substanz sei, die man auch schon oft unter den Producten der Verwesung von Pflanzenstoffen fand und die man bisher mit dem Namen Humuskohle bezeichnete.

Von Quellsatzsäure und von Quellsäure hatten wir bis jetzt noch keine Analysen; ich habe daher versucht, diese Lücken auszufüllen.

Quellsatzsäure.

Berzelius hat das Atomengewicht und die Sättigungs-Capacität dieser Säure bestimmt. Er fand ersteres zu 1693,0 und letzteres zu 5,9.

Ihre Zusammensetzung dagegen besteht nach meinen Versuchen aus:

		berechnet:	gefunden:
C 14 =	1070,1	62,11	62,57
H 14 =	87,3	5,07	4,80
O 3 =	300,0	17,41	17,63
N 3 =	265,5	15,41	15,00
	1722,9	100,00	100,00.

Nach dieser Analyse würde also das Atomengewicht der Quellsatzsäure 1722,9 und ihre Sättigungs-Capacität 5,80 oder $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffes der Säure betragen.

Quellsäure.

Das Atomengewicht und die Sättigungs-Capacität dieser Säure betragen nach Berzelius 1333,4 und 7,5. Ihre Zusammensetzung fand ich dagegen wie folgt:

		berechnet:	gefunden:
C 7 =	535,0	40,43	40,24
H 16 =	99,8	7,54	7,69
O 6 =	600,0	45,34	44,57
N 1 =	88,5	6,69	7,50
	1323,3	100,00	100,00.

Hiernach würde also das Atomengewicht der Quellsäure 1323,3 und ihre Sättigungs-Capacität 7,55 oder $\frac{1}{6}$ des Sauerstoffes der Säure betragen.

Ueber die Zusammensetzung der Säuren, die man auf verschiedene Weise aus der Schwarzerde auszog.

Jetzt, nachdem wir die Zusammensetzung der Humussäure, Quellsatzsäure und Quellsäure kennen gelernt haben, wird es leicht sein, die Natur jener stickstoffhaltigen Säuren, die man, wie oben erwähnt wurde, auf verschiedene Weise aus der Schwarzerde darstellte, zu beurtheilen.

Die Säure a., die man durch Digestion sibirischer Schwarzerde mit kohlensaurem Natron und Fällung der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure darstellte, bestand aus:

C	57,83
H	5,34
O	23,14
N	136,9
	100,00.

Sie war demnach aus 4 Theilen Quellsatzsäure und 1 Theile Quellsäure zusammengesetzt; denn ein solches Gemenge würde bestehen aus:

C	57,77
H	5,56
O	23,00
N	13,67
	100,00.

Digerirt man also Ackererde mit kohlensaurem Natron, so zieht dasselbe vorzugsweise die Quellsäure und Quellsatzsäure aus und Salzsäure fällt aus dieser Lösung neben Quellsatzsäure auch Quellsäure. Digerirte man dagegen Ackererde mit Salzsäure, entfernte man die Quellsäure durch Auslaugen, digerirte man hierauf den Rückstand mit einer Lauge von kohlensaurem Natron und fällte man endlich durch Salzsäure, so bekam man aus Jungfernerde aus dem Gouvernement von Räsan und von Nowgorod eine Verbindung, die zusammengesetzt war aus:

C	60,80
H	4,12
O	27,06
N	8,02
	100,00.

Sie bestand also aus gleichen Theilen Humussäure und Quellsatzsäure; denn ein solches Gemenge würde bestehen aus:

C	59,85
H	4,88
O	27,55
N	7,72
	100,00.

Erschöpfte Ackererde aus dem Gouvernement von Räsan gab dagegen eine Säure, die bestand aus:

C	61,90
H	4,31
O	22,74
N	11,05
	100,00.

Sie war daher zusammengesetzt aus 3 Theilen Quellsatzsäure und 1 Theile Humussäure; denn ein solches Gemenge würde bestehen aus:

C	60,98
H	4,98
O	22,48
N	11,56
	100,00.

Analytisches Verfahren bei der Untersuchung der Schwarzerde.

Ich habe 3 Varietäten der Schwarzerde der Untersuchung unterworfen. Alle drei kamen aus dem Gouvernement von Räsan, von einem Gute des Fürsten S. Gagarin. Sie waren:

No. 1. Schwarzerde, die noch nicht der Cultur unterworfen worden war, oder sogenannte Jungfernerde.

No. 2. Schwarzerde, die, ohne gedüngt worden zu sein, durch vieljährige Cultur erschöpft, schon merklich an Fruchtbarkeit verloren hatte. Von dieser gehörte:

No. 2. a. den obern Schichten eines Feldes an;

No. 2. b. wurde aber von untern Schichten der Schwarzerde desselben Feldes genommen, und zwar aus einer Tiefe von 7 Werschok, also von einer Stelle, die nicht mehr von der Pflugschaar aufgewühlt werden konnte.

Das Verfahren, welches ich zur Bestimmung der organischen Bestandtheile dieser Erden anwandte, ist folgendes:

Man trocknete sie bei einer Temperatur von 100° C. und glühte sie hierauf aus. Der Gewichtsverlust, den sie hierdurch erlitten, kam von den in den Erden enthaltenen organischen Bestandtheilen und von Wasser. Er betrug für:

No. 1: 14⅓ Proc.
No. 2 a: 12,4 „
No. 2 b: 12,0 „

Eine andere Portion jener getrockneten Erden wurde in einem Strome von Sauerstoffgas ausgeglüht und die Menge der hierbei erzeugten Kohlensäure gemessen. Sie betrug für 100 Gran der getrockneten Erde, für

No. 1: 37 Kubikzoll Kohlensäure bei 0,705 Mètre und 10° R.
No. 2 a: 31 „ „ „ „ „ „ „ „
No. 2 b: 28 „ „ „ „ „ „ „ „

100 Gran der getrockneten Erden wurden mit Salzsäure digerirt und ausgelaugt.

Die salzsaure Lösung enthielt: Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Quellsäure und Humusextract. Man übersättigte diese Lösung mit Aetzammoniak und bekam einen Niederschlag aus Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure und Quellsäure. Dieser Niederschlag wurde getrocknet und hierauf in einem Strome Sauerstoffgas geglüht und die hierbei erzeugte Kohlensäure gemessen. Man erhielt hierbei aus

No. 1: 5,8 Kubz. Kohlensäure = 1,12 Proc. Quellsäure
No. 2 a.: 4,6 „ „ = 1,67 „ „
No. 3 b.: 7,0 „ „ = 2,56 „ „

Die mit Salzsäure ausgezogenen Erden enthielten jetzt noch Quellsatzsäure, Humussäure, isomerische Humussäure oder Humuskohle und unzerstörte Pflanzenreste, gemengt mit Sand. Sie wurden getrocknet und gewogen und hierauf mit einer Lauge von kohlensaurem Natron digerirt, welche die Quellsatzsäure und die Humussäure mit etwas Kieselerde verunreinigt aufnahm. Das Ungelöste wurde wieder getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz war das Gewicht der in den Erden enthaltenen Quellsatzsäure, Humussäure und der vom kohlensauren Natron gelösten Kieselerde. Durch besondere Analysen wurden die Mengen dieser Kieselerde und die Proportionen der Quellsatzsäure und Humussäure bestimmt, letztere durch Ausmittelung des Stickstoffgehalts der Säuren und Berechnung ihres Quellsatzsäuregehalts nach den aufgefundenen Stickstoffmengen. Man erhielt für 100 Gran Erden:

No. 1: 1,77 Proc. Quellsatzsäure,
1,77 „ Humussäure.
No. 2 a.: 2,34 „ Quellsatzsäure,
0,78 „ Humussäure.
No. 2 b.: 1,87 „ Quellsatzsäure,
1,87 „ Humussäure.

Die mit Salzsäure und kohlensaurem Natron ausgezogenen Erden enthielten jetzt als organische Bestandtheile nur noch unzerstörte Pflanzenreste, namentlich Wurzelfasern und eine Spur Humuskohle. Man glühte diese Reste ebenfalls in Sauerstoffgas aus und erhielt als Aequivalent jener Substanzen im Durchschnitt 5,7 Kubikzoll Kohlensäure, entsprechend 1,66% Holzfaser.

Summirt man die Aequivalente der Quellsatzsäure, Humussäure, Quellsäure, Humuskohle und Wurzelfasern an Kohlen-

säure zusammen und subtrahirt man diese Summen von den Quantitäten Kohlensäure, die man durch Ausglühen der unzersetzten Erden fand, so bekommt man folgende Differenzen, für

No. 1	10,6	Kubikzoll Kohlensäure
No. 2 a.	7,6	„ „
No. 2 b.	0,0	„ „

Diese Differenzen sind die Aequivalente des in den Erden enthaltenen Humusextracts. Aus ihnen lassen sich freilich die Quantitäten der Substanzen, die ich gemeinschaftlich unter dem Namen Humusextract aufführte, nicht mit Genauigkeit berechnen. Man müsste, um diess zu können, erst rücksichtlich der Natur des Humusextracts im Klaren sein; doch glaube ich in keinen sehr grossen Irrthum zu verfallen, wenn ich den Kohlengehalt jener Substanzen durchschnittlich zu 50% annehme. Nach dieser Voraussetzung würden enthalten:

Nr. 1	3,10%	Humusextract
No. 2 a.	2,20%	„
No. 2 b.	0,00%	„

Aus der Differenz der Summe aller aufgefundenen organischen Substanzen und des Verlustes der Erden durch Ausglühen ergiebt sich endlich der Wassergehalt der verschiedenen Proben wie folgt:

	No. 1.	No. 2 a.	No. 2 b.
Wurzelfasern und Humuskohle	1,66%	1,66%	1,66%
Quellsäure	2,12„	1,67„	2,56„
Quellsatzsäure	1,77„	2,34„	1,87„
Humussäure	1,77„	0,78„	1,87„
Humusextract	3,10„	2,20„	0,00„
Summa	10,42„	8,65„	7,96„
Glühverlust	14,50„	12,40„	12,00„
Differenz oder Wasser	4,08%	3,75%	4,04%

Was die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile der Erden betrifft, so habe ich, da sich im Verlauf der Arbeit nichts Neues darbot, auch nicht nöthig, die befolgten Methoden zu beschreiben, indem sie jedem Chemiker bekannt sind.

Als Endresultat der Analysen erhielt man aus 100 Theilen der getrockneten Erden:

		No. 1.	No. 2a.	No. 2b.
Sand		51,84	53,38	52,72
Thon	Kieselerde	17,80	17,76	18,65
	Thonerde	8,90	8,40	8,85
	Eisenoxyd	5,47	5,66	5,33
	Kalk	0,87	0,93	1,13
	Magnesia	0,00	0,77	0,67
	Wasser	4,08	3,75	4,04
verbunden hauptsächlich mit Eisenoxyd u. Thonerde.	Phosphorsäure	0,46	0,46	0,46
	Quellsäure	2,12	1,67	2,56
	Quellsatzsäure	1,77	2,34	1,87
	Humussäure	1,77	0,78	1,87
	Humusextract	3,10	2,20	0,00
	Wurzelfasern u. Humuskohle	1,66	1,66	1,66
		99,84	99,76	99,81.

Schlussfolgerungen.

Die Folgerungen, die ich mir als Resultat vorstehender Untersuchungen zu machen erlaube, sind folgende:

1) Die Ackererde enthält als organische Hauptbestandtheile, ausser den früher bekannten, noch Quellsäure und Quellsatzsäure.

2) Ausgesogene Ackererde enthält weniger organische Bestandtheile als sogenannte Jungfernerde. Ihre Quantitäten verhalten sich zu einander wie 7,96 und wie 8,65 zu 10,42.

3) Diese Verminderung betrifft hauptsächlich die Humussäure und den Humusextract. Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in den ausgesogenen Erden sogar in grösserer Menge als in der Jungfernerde.

4) Humusextract findet sich in einer Ackererde, die aus einer Tiefe von 7 Werschok genommen worden war, gar nicht vor.

Auszumitteln bleibt jetzt noch übrig:

1) Wie verhalten sich die verschiedenen Bestandtheile der Ackererde einzeln zu dem Vegetationsprocesse?

2) Sind quellsatzsaure und quellsaure Salze fruchtbar oder unfruchtbar, oder dienen sie vorzugsweise gewissen Pflanzengattungen zur Nahrung?

3) Kann sich Humussäure durch Einfluss von atmosphärischer Luft und von Wasser in Quellsäure und die den Humusextract constituirenden Substanzen umwandeln?

4) Woraus besteht der Humusextract und wie verhält er sich zu dem Vegetationsprocess?

Erst wenn diese Fragen beantwortet sein werden, wird man den Grund der Fruchtbarkeit oder Unfruchtbarkeit verschiedener Sorten von Schwarzerde mit Bestimmtheit angeben und erst dann wird man eine genügende Theorie der Wechselung und der Brache aufstellen können.

Bis dahin lässt sich blos vermuthen, dass die Gegenwart der Humussäure eine wesentliche Bedingung der Fruchtbarkeit eines Bodens sei; dass sich diese Säure unter Einwirkung von Luft und Wasser in Quellsäure und die den Humusextract bildenden Substanzen zerfalle, und dass letztere den Hauptnahrungsstoff der Cerealien ausmachen dürften, während Kartoffeln, Rüben und Futterkräuter sich auch mit quellsauren und quellsatzsauren Salzen zu begnügen scheinen.

Die günstigen Wirkungen des Fruchtwechsels würden dann darin bestehen, dass dem Boden durch Futterkräuter u. s. w. hauptsächlich Quellsäure und Quellsatzsäure entzogen würden, während die Humussäure Zeit und durch das Umackern des Bodens und seine Aussetzung an die Luft Gelegenheit bekäme, sich in Humusextract umzubilden, der sich im Boden anhäufen und den später folgenden Cerealien zur Nahrung dienen würde.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so wäre Fruchtwechsel auch das passendste Verbesserungsmittel für die ausgesogene Schwarzerde. Aber leider sind die Verhältnisse der Art, dass noch viel Zeit vergehen wird, ehe die Vielfelder-Wirthschaft in den Districten der Schwarzerde allgemeiner verbreitet werden kann. Man braucht dort wenig Futterkräuter und fast keinen Dünger und muss vorzugsweise Getreide bauen. Unter diesen Umständen bleibt mir nur übrig, einen praktischen Vorschlag zu machen. Man versuche nämlich, ausgesogene Schwarzerde, wenn sie in hinreichender Tiefe vorkommt, tiefer zu ackern. Es ist möglich, dass sie dadurch ergiebiger wird; denn das, was den obern Schichten vorzugsweise fehlt, nämlich die Humussäure, findet sich in den tiefern Schichten in derselben Menge als in der Jungfernerde. In dieser Tiefe blieb sie aber, selbst für die sie durchschlingenden Wurzeln, ein verborgener Schatz, da sie der Einwirkung der Luft entzogen blieb, die sie erst zu nährendem Humusextract umbilden konnte.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Bemerkungen.*

Von

R. Hermann.

A. Coprolithen in Russland.

Bei der Kreisstadt Kerensk im Gouvernement von Pensa findet sich, ungefähr $^1/_2$ Werst nördlich von der Stadt, eine Sand-Alluvion, in die das Regenwasser tiefe und steile Schluchten eingewaschen hat. — In diesen Schluchten bemerkte ich Blöcke eines ziemlich festen Gesteins, welches aus von einem thonig-kalkigen Bindemittel zusammen gekittetem Sande besteht und das sich besonders dadurch auszeichnet, dass es eine grosse Menge länglich runder Körper einschliesst, die, nach ihrer chemischen Natur und den sie häufig begleitenden Haifischzähnen und Knochenresten zu schliessen, offenbar die Excremente eines vorweltlichen fleischfressenden Thieres oder Coprolithen sein müssen.

Diese Kerensker Coprolithen sind abgerundete, weissgraue Körper, gewöhnlich von der Grösse und Gestalt einer Bohne, auch häufig grösser. Ihre Oberfläche ist glatt und glänzend, wie mit einem Firniss überzogen. Ihr Bruch ist matt und zeigt viele Sandkörner in einer kalkigen Masse liegend. Sie bestehen aus phosphorsaurem Kalke, kohlensaurem Kalke, Quarzsand und noch deutlichen Spuren animalischer Substanzen.

Die Kerensker Coprolithen kommen, wie schon erwähnt, in Begleitung von Knochenresten und von Haifischzähnen vor. Nicht weit von ihrem Fundorte wurde vor einigen Jahren ein Mammutschädel ausgegraben. — Ich habe eine ganze Partie dieser Coprolithen gesammelt und erbiete mich mit Vergnügen, davon den Personen, die sich für den Gegenstand interessiren sollten, mitzutheilen.

B. Dolomit im Gouvernement von Moskau.

Vor einigen Jahren entdeckte der rühmlich bekannte Chemiker Herr Schlippe, in der Nähe der Kreisstadt Wereja,

im Gouvernement von Moskau, ein Gestein, das der Herr wirkliche Etatsrath Fischer von Waldheim für Dolomit erkannte. Später fand ich Dolomit an mehrern Puncten einer Linie, die sich an der südlichen Grenze der Gouvernements von Moskau und Wladimir bis in das Gouvernement von Nishnei-Nowgorod hinein hinzieht, nämlich bei Arzamas, Murom Bogorodsk und Serpuchow, was offenbar auf das Streichen eines mächtigen Dolomitlagers in der angedeuteten Richtung, von Wereja bis Arzamas und wahrscheinlich noch weiter, vielleicht bis über die Wolga hinüber, deutet.

Dieses Vorkommen von Dolomit in den Gouvernements von Moskau und Nishnei-Nowgorod ist für die richtige Beurtheilung der geognostischen Beschaffenheit dieser Gegenden von grosser Wichtigkeit, da es ihnen bisher gänzlich an einem geognostischen Horizonte fehlte. Jetzt erst wissen wir mit Sicherheit, dass der Moskauer Muschelkalk, dem die alte Zarenstadt den Beinamen der „weisssteinigen" verdankt, und der sich so häufig an den Ufern der Ocka bei Kolomna, der Moskwareka bei Bronizi und Tatarowa bei Padolsk u. s. w. vorfindet, der jüngern Jurakalk-Formation angehört.

Der Dolomit von Wereja hat eine gelblich-weisse Farbe, splitterigen, grossmuscheligen Bruch, dichte und matte Bruchfläche. Er besteht nach meiner Analyse aus gleichen Atomen kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia, nämlich in 100 Theilen aus:

kohlensaurem Kalke	54,6
kohlensaurer Magnesia	45,4
Eisenoxyd und Manganoxyd, geringen Mengen	
	100,0.

Der Dolomit von Serpuchow ist krystallinischer und gefärbter als der von Wereja. Seine Farbe ist ochergelb bis nussbraun. Er enthält nur 12% kohlensaure Magnesia. In Moskau wird er häufig zu Bildhauerarbeiten, als Fenster, Gewände, Kaminbekleidungen, Tischplatten u. s. w. verarbeitet.

C. Den Widdiner Meteorsteinfall betreffend.

In Poggendorff's Annalen habe ich einen aus Anhydrit bestehenden Meteorstein beschrieben, den ich von einem

Zeugen seines Falles, dem Hrn. Genera Fürsten P. Gortschakoff, erhalten hatte. Die ungewöhnliche Zusammensetzung dieses Steins hat manchem Zweifel über seinen meteorischen Ursprung Raum gegeben. Ich halte es daher für meine Pflicht, bekannt zu machen, dass ich seitdem noch bei einem zweiten Zeugen dieses Steinfalls, nämlich bei dem ehemaligen Befehlshaber des russischen Armee-Corps, in dessen Lager sich der Steinfall ereignete, dem Herrn Generallieutenant Baron v. Geismar, ein zweites Exemplar dieser Meteorsteine zu sehen Gelegenheit hatte, das dem von dem Herrn Fürsten Gortschakoff erhaltenen rücksichtlich seiner chemischen Natur ganz gleich war. Nur in seiner Structur war das Gortschakoff'sche Exemplar von dem Geismar'schen verschieden. Ersteres war nämlich eine isolirte Anhydritkugel, während letzteres eine runde Masse bildete, die aus einem Conglomerate von Anhydritkugeln, die durch wasserhaltigen Gips verbunden waren, bestand. Beide Exemplare enthielten noch ausserdem eingesprengtes Chlornatrium.

Diese Steine fielen, nach der übereinstimmenden Aussage beider Herrn Generale, während eines heftigen Sturms in dem Lager eines russischen Corps bei Tscheroï nicht weit von Widdin.

Von dem Geismar'schen Exemplar habe ich ein Bruchstück an den Herrn Dr. Reichenbach in Wien geschickt, und es kann daher bei diesem so geachteten Gelehrten gesehen werden.

D. Ueber krystallisirtes kieselsaures Natron.

Bei der Reinigung von roher Soda erhalte ich, manchmal centnerweise, aus der Mutterlauge der Soda ein Salz, welches mir durch seinen ätzenden Geschmack auffiel. Dieses Salz krystallisirte in weissen, luftbeständigen Rhomboëdern von der Grösse der Erbsen. Es hat einen ätzenden Geschmack, löst sich leicht in Wasser und giebt damit eine Lösung, die mit Säuren gelatinirt. — Erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser und hinterlässt eine aufgequollene weisse Masse, die man über der Flamme der Spirituslampe nicht in Fluss bringen kann.

Bei der Analyse gaben mir 100 Theile dieses Salzes:

Kieselerde	22,666
Natron	22,959
Wasser	54,375
	100,000.

oder

				in 100 Theilen berechnet
2	Atome	Kieselerde	= 1155	22,9
3	„	Natron	= 1173	23,3
24	„	Wasser	= 2699	53,8
			5027	100,0.

Die Formel dieses Salzes ist daher:

$$\dot{N}a_3\ \ddot{S}i_2 + 24\ \dot{H}.$$

Ueber die Bedingungen, unter denen das kieselsaure Natron krystallisirt, habe ich keine besondern Versuche angestellt. Ich erhalte dieses Salz, wie schon erwähnt, gelegentlich aus der Mutterlauge der Soda, die, ausser kieselsaurem Natron, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, schwefligsaures Natron, Chlornatrium und Schwefelnatrium enthält. Nach wiederholtem Eindampfen und Ausscheidung der leichter krystallisirbaren Salze durch Krystallisation bleibt eine gelatinöse Lauge, aus der sich bei grösseren Kältegraden und nach längerer Zeit endlich jene körnigen Krystalle von kieselsaurem Natron absetzen.

E. Ueber die Zusammensetzung des Caromels und die Verschiedenheit seiner specifischen Wärme von der des Rohrzuckers, so wie über die specifische Wärme der Zuckerarten.

Wenn man Rohrzucker mit einiger Vorsicht schmilzt oder caromelisirt und dabei das Anbrennen desselben vermeidet, so verliert er fast gar nichts von seinem ursprünglichen Gewichte.

960 Gran lufttrockenen Rohrzuckers verloren bei dem Schmelzen nur 5 Gran oder 0,52% hygroskopisches Wasser.

Der Caromel, der bei seiner Lösung in Wasser den braunen Zuckersyrup oder die Melasse grösstentheils bildet, hat daher ganz dieselbe elementare Zusammensetzung wie der Rohrzucker. Da er sich aber durch seine abweichenden physischen und chemischen Eigenschaften, namentlich durch seine

grössere Löslichkeit in Alkohol, durch seine Unkrystallisirbarkeit und durch seine Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen und damit zu zerfliessen, von dem Rohrzucker unterscheidet, so muss er als eine isomerische Modification desselben betrachtet werden.

Sehr merkwürdig ist es aber, dass der Coromel eine ganz andere specifische Wärme besitzt, als der Rohrzucker. Die specifische Wärme des Rohrzuckers fand ich nämlich zwischen 0,3200 und 0,3410, die des Coromels dagegen zu 0,4350.

Schmilzt man also Rohrzucker bei einer möglichst niedrigen Temperatur *), so verliert er gar nichts von seinen wägbaren Elementen, nimmt auch nichts Wägbares dabei auf, dagegen erhöht er seine specifische Wärme von 0,33 bis auf 0,43.

Diese Erscheinung gehört zu der Classe, auf die ich schon vor einigen Jahren in meiner Abhandlung: Sur les sels, bases et acides thermiques, dans le Bulletin de la Société Impériale des naturalistes de Moscou, zuerst aufmerksam machte, indem ich nachwies, dass sich einige Elemente, namentlich Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Jod, Fluor und Kohle, in zwei verschiedenen Proportionen, mit der Wärme vereinigen könnten, und dass daraus für die specifische Wärme der Verbindungen, die diese Elemente enthielten, nach Maassgabe ihrer basischen, sauren oder salzigen Zustände besondere Formeln entsprängen. Es gäbe demnach Körper, die, obgleich sie elementar gleich zusammengesetzt wären, doch drei oder noch mehr verschiedene thermische Zustände annehmen könnten, nämlich den thermisch-sauren, den thermisch-basischen und den thermisch-salzigen. Letztere wiederum den thermisch-basisch-salzigen, den thermisch-neutral-salzigen und den thermisch-sauer-salzigen. Diese verschiedenen thermischen Zustände würden häufig durch verschiedene physische und chemische Eigenschaften

*) Das hier von dem Coromel Gesagte bezieht sich offenbar auch auf die Veränderung des krystallisirbaren Rohrzuckers in unkrystallisirbare Melasse bei dem Raffiniren desselben. Die günstigern Resultate, die man in dieser Beziehung bei dem Kochen des Zuckers im luftleeren Raume erhält, erklären sich daher leicht dadurch, dass bei der niedrigen Temperatur, bei der man in diesen Apparaten den Zucker kochen kann, entweder noch keine oder geringere Caramelisirung, d. h. Erhöhung der specifischen Wärme des Rohrzuckers durch den Einfluss der Wärme stattfindet.

charakterisirt und so erkläre sich der Unterschied, den man so häufig zwischen Stoffen von sonst ganz gleicher wägbar-elementarer Zusammensetzung, oder den sogenannten isomerischen Stoffen, wahrnehme. Als Beleg kann ich die verschiedene specifische Wärme einiger Varietäten des Zinnsteins, nämlich des Kornisch-Zinnerzes von Mexiko und des gemeinen Zinnsteins, so wie des durch Salpetersäure erzeugten Zinnoxydes; einer Art von Bergkrystall vom Ural und des Quarzes; des gemeinen Kochsalzes und des Steinsalzes von Jeletz; des künstlich dargestellten Eisenoxyds und des Eisenglanzes; einiger Arten von Antimonglanz u. s. w. anführen.

Die verschiedenen Zuckerarten sind, thermisch betrachtet, Kohlenhydrate mit Kohle von halber und Wasser von verschiedener Wärme-Capacität. Das Wasser des Rohrzuckers und Milchzuckers hat halbe Wärme-Capacität; das Wasser des Caromels $^2/_3$, und das Wasser des Honigzuckers und wahrscheinlich auch des Stärk- und Krümelzuckers ganze Wärme-Capacität; denn die von mir beobachtete specifische Wärme dieser Zuckerarten ist folgende:

Rohrzucker	0,3200—0,3410
Milchzucker	0,3318
Caromel	0,4350
Honigzucker	0,6850.

Berechnet man nun die specifische Wärme der Zuckerarten mit den angegebenen Modificationen der Wärme-Capacität der Kohle und des Wassers *), so erhält man folgende Zahlen:

Rohrzucker	mit 42½%	Kohle	= 0,3396
Milchzucker	mit 45,26 „	„	= 0,3291
Caromel	mit 42,50 „	„	= 0,4321
Honigzucker	mit 36,00 „	„	= 0,6840.

*) Die normale specifische Wärme des Wassers beträgt bekanntlich 1,000; die der Kohle fand ich zu 0,2550, in allen von mir untersuchten organischen Verbindungen aber nur zu 0,1275.

2) *Chemische Notizen.*

Von

L. Elsner.

1. Ueber Aloëpurpur und seine Anwendung in der Seidenfärberei.

Was die wissenschaftliche Behandlung der Aloësäure oder des künstlichen Aloëbitters anlangt, so ist bekannt genug, welche ausgezeichnete Chemiker sich damit befasst haben. Ich habe daher auch in Nachstehendem nur die Absicht, auf eine besondere Anwendung dieses künstlich erzeugten Stoffes in der Technik aufmerksam zu machen. — Herr Prof. Runge sagt in seinem Werke „Farbenchemie. 1837." S. 199, indem er in einem besondern Abschnitte über „künstlich dargestellte Farbenstoffe" handelt, über Aloë Folgendes: Um aus der Aloë einen für die Färberei vielleicht anwendbaren Stoff zu gewinnen, verfahre man wie folgt:

> 1 Pfund Aloë, 8 Pfund Salpetersäure werden in einer Retorte fast bis zur Trockniss destillirt. Der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, welches mit Alkalien purpurrothe Verbindungen eingeht. Dieser Farbestoff scheint für Seide zu passen. Eine nähere Prüfung fehlt jedoch.

Um nun das Verhalten dieser Aloësäure gegen den Seidenfaserstoff zu prüfen, wurde ganz nach obiger Angabe die Aloë in einer geräumigen Retorte mit Salpetersäure von spec. Gew. 1,200 — 1,300 behandelt; der gelbe Rückstand von Syrupconsistenz wurde mit Regenwasser bei einer Temperatur von 10° — 15° C. ausgelaugt, wodurch eine sehr concentrirte gelbe Auflösung erhalten wurde und ausserdem das schon oben näher bezeichnete gelbe Pulver, welches sich aus der gelben Auflösung, die in ein hohes Cylinderglas gegossen wurde, absetzte, was bei starker Verdünnung der Flüssigkeit mit weichem Wasser um so schneller stattfand.

Dieses gelbe Pulver löste sich, wie auch schon bekannt, in heissem Wasser (kochendem Wasser) mit purpurrother Farbe, die aber sehr bald in ein nicht angenehmes Braunroth überging und auch der in die Flüssigkeit eingetauchten degummirten Seide eine bräunliche Purpurfarbe mittheilte. Die Auf-

lösung in Kalilauge hatte eine tief gelbe Farbe; die Auflösung aber in Aetzammoniak hatte eine tiefe Purpurfarbe. Auch das Verhalten dieses Stoffes gegen Alkalien ist bekannt; es war daher etwa als Nächstliegendes das Verhalten gegen Weingeist von gewöhnlicher Stärke (80° R.) zu untersuchen. In diesem nun löst sich diese Aloësäure mit wirklich prächtig purpurrother Farbe bei gewöhnlicher Temperatur auf, und mit solch einer Auflösung sind auch alle noch anzugebenden Versuche angestellt. Auch dieses Verhalten hat Braconnot schon angegeben; nach ihm ist das künstliche Aloëbitter in 30 Weingeist von 38° B. mit dunkelrother Farbe löslich. Die reine herrlich purpurrothe Farbe der Lösung bestimmte mich, sie als färbendes Mittel für Seide zu versuchen. Durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser von 10° C. bilden sich demnach zwei besondere Farbestoffe, ein im Wasser bei der angegebenen Temperatur mit tief gelber Farbe löslicher, viel Kleesäure aufgelöst enthaltender, und ein zweiter nur in Wasser von 80° löslicher; wodurch auch die Trennung beider möglich wird. Wegen der herrlich purpurrothen Farbe, mit welcher sich nun das gelbe Pulver in Alkohol löst, hat man ihm den Namen Aloëpurpur gegeben. Wird die rothe Lösung abgedampft und mit einer klaren Lösung von arabischem Gummi versetzt, so giebt sie eine tiefe Purpurfarbe, die sich recht gut in der Wassermalerei anwenden lässt. Die rothe Lösung des Aloëbitters in Alkohol reagirt auf blaues Lackmuspapier als eine Säure, sie wird durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Zinnsalz, essigsaurem Blei, Alaunlösung, salpetersaurem Wismuth, nicht gefällt; sogleich aber entsteht ein eigenthümlicher gefärbter Niederschlag, wenn man genannten Mischungen aus Metallsalz und Farbestoff einige Tropfen Kalilösung zusetzt, wodurch die Metallsalzlösung zersetzt wird und das als Hydrat gefällte Oxyd sich nun mit dem Farbestoff zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen kann. Der Niederschlag aus einer Kupferlösung durch Kali ist schön grasgrün, mit Silberlösung braun, mit Zinnsalz schön blaugrau, mit Bleilösung gelb, mit Alaunlösung blassroth, mit Wismuthlösung roth. Diese Verbindung des Farbestoffes mit den Oxyden ist so innig, dass der Farbestoff durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser nicht

ausgeschieden wurde, sondern mit dem entstandenen Schwefelmetall verbunden blieb, und nicht durch Kochen mit Aether, Alkohol, Aetzammoniak daraus wieder ausgeschieden werden konnte, wie diess doch leicht der Fall ist bei den Verbindungen der Metalloxyde mit dem rothen Farbestoffe der Blüthen und der im Herbste rothgefärbten Blätter, wie ich früher schon im Schweigger-Seidel'schen Jahrbuch für Chemie, Band LXV, gezeigt habe. Durch Chlor, Salzsäure, Salpetersäure wird der rothe Farbestoff zerstört. — Mit der Lösung des Farbestoffes in Weingeist wurden nun nachstehende Färbeversuche mit Seide gemacht. Die Seide war vorher degummirt worden, ehe sie zu den Versuchen gebraucht wurde. Die Seide wurde erst in weichem Wasser genetzt und dann durch die weingeistige Lösung des Farbestoffes gezogen, wodurch sie eine reine, angenehme Rosa-Farbe annahm, ohne jede Einmischung von Braun, wie dieses wohl in der wässerigen Lösung des Farbestoffes der Fall ist; durch öfteres Wiederholen der Operation gewann die Seide an Tiefe des Tons. — Seide, die alaunt und gespült und dann durch die Farbestofflösung gezogen ward, erhielt ein sehr angenehmes Lila. — Mit essigsaurer Thonerde gebeizt, war der Ton der Lila ein tieferer. — Seide, mit Wismuthauflösung gebeizt und dann ausgefärbt, nahm ein schönes Rothbraun an. Seide, mit Zinnsalz gebeizt und dann ausgefärbt, gab ein sehr angenehmes Blaugrau.

Alle diese Farbentöne sind sehr rein, ohne nur die geringste Hinneigung zum Braun zu zeigen. Die nun so gefärbte Seide ist völlig echt gegen directes Sonnenlicht und gegen Marseiller Seifenlauge, worin die gefärbte Seide bei 10°—15° R. behandelt wurde. — Höhere Temperatur nüancirt die Farbentöne. — Ein sehr feuriges Braunorange wurde erhalten, indem die Seide erst alaunt, gespült und durch eine Auflösung des gelben Farbestoffes (der, wie oben gezeigt, bei Behandlung des Rückstandes in dem Kolben mit Wasser von 10° sich auflöst) gezogen, wieder gespült und dann durch eine Lösung des rothen Farbestoffes gezogen wurde. Wird die degummirte Seide durch eine Lösung des eben genannten gelben Farbestoffes gezogen, so nimmt sie eine sehr schöne gelbe Farbe

an, die sich echt zeigt gegen directes Sonnenlicht, aber sich nicht echt zeigt in einer Lösung von Marseiller Seife.

Diese Färbeversuche wurden zu gleicher Zeit auch, unter meiner Aufsicht, von einem ehemaligen Zöglinge des Königl. Gewerbe-Instituts, Heinr. Pattberg, einem Färber, im Laboratorio der Anstalt angestellt.

Aus obigen Versuchen geht demnach mit Sicherheit hervor, dass durch Behandlung der Aloë mit Scheidewasser sich ein Stoff darstellen lasse, der in der Seidenfärberei anwendbar ist, und es ist demnach die Anzahl der Farbestoffe, die man anwendet, um Seide roth zu färben, um einen vermehrt. Rothholz, Saflor, Cochenille sind bekanntlich diese Stoffe, von denen nur Cochenille echte Farben giebt, an welche sich demnach rücksichtlich der Echtheit der Farben das Aloëbitter anschliessen würde. Ob nun die Ausführung im Grossen praktisch sei, müssen freilich auch erst Versuche, im grossen Maassstabe angestellt, zeigen; meine Angabe sollte nur dahin gehen, zu untersuchen, ob der erhaltene Stoff (Aloëpurpur) für die Seidenfärberei anwendbar sei oder nicht; und dass er es sei, geht wohl aus obigen Versuchen sicher hervor. — Wir haben auch noch andere Metallsalzlösungen als Beizmittel angewandt, als Eisenbeize, Bleiessig, Kupfervitriol, und stets mehr oder weniger reine Farben erhalten. Proben von dieser Seide habe ich für Herrn Prof. Erdmann dieser Abhandlung beigelegt, damit er die Güte habe, sein Urtheil darüber abzugeben. —

Vergleicht man nun die Darstellungsmethode, nach welcher dieser färbende Stoff aus der Aloë gewonnen wird, mit der von Braconnot, Liebig, Runge, so geht daraus hervor, dass unter den Namen Aloësäure, künstliches Aloëbitter und Aloëpurpur eigentlich nur ein und derselbe Stoff zu verstehen sei *).

*) Es scheint dem Herrn Verfasser entgangen zu sein, dass bereits vor längerer Zeit vom Herrn Prof. Liebig und nach dessen Angaben von Leuchs Versuche über die Anwendung des Aloëbitters zum Färben der Seide angestellt worden sind. Liebig (Poggendorff's Annalen. Bd. 13. 191; Schweigger-Seidel's Jahrb. 19. 373 und im Auszuge Erdmann's Journal für technische Chemie. Bd. 3. 125.) bemerkte unter andern, nach Anführung seiner Versuche, er sei überzeugt, dass, wenn es jemals gelingen sollte, Seide echt rosenroth zu

II. Ueber ächte Stempel-Farben für die chemische Bleiche.

Die Farben, welche in der chemischen Bleicherei gebraucht werden, die Waare zu stempeln, müssen völlig echt sein, um nicht durch die verschiedenen Operationen, denen die Waare unterworfen ist, angegriffen zu werden. Man hatte dazu schon mehrere Farbenversuche gemacht, allein sie wurden mehr oder weniger durch die Agentien angegriffen. Eine Mischung aber, die ihrem Zweck völlig entspricht und völlig echt gegen Schwefelsäure, Chlor, Salzsäure, Kali und Salpetersäure ist, besteht in folgender Zusammensetzung: Man mischt 1 Theil feinen Zinnober mit $\frac{1}{8}$ Eisenvitriol und reibt beide mit Leinölfirniss zusammen, so dass sie einen dicken Firniss bildet, welcher auf die bekannte Weise durch Stempelballen und Stempel auf die Waare aufgedruckt wird. Eben so kann diese Mischung gebraucht werden, um das Leinenzeug in öffentlichen Anstalten auf eine dauerhafte Weise zu zeichnen. — Weniger echte, aber für manche Fälle ausreichende Stempelfarben liefern der sogenannte grüne Zinnober (Chromoxyd) und Berlinerblau, welche eben so erst mit Leinölfirniss angerieben und dann wie gewöhnlich auf die Waare gedruckt werden.

Diese beiden letztern Farben eignen sich recht gut dazu, die Firma des Kaufmanns nach dem Bleichen der Waare aufzudrucken.

III. Ueber Reinigung des Colophoniums zum Gebrauch für Musiker.

Das gewöhnliche gereinigte Colophon ist für den Musiker gar nicht brauchbar; es ist viel zu spröde und giebt dem

färben, es nur mit Hülfe dieser Substanz geschehen werde. Später wurden von Leuchs (Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie. 17. 419.) Färbeversuche mit dem Aloëbitter angestellt, in Folge deren der Verf. erklärt, dass das Aloëbitter als eine nicht blos schöne und dauerhafte, sondern auch wohlfeile Farbe anzusehen sei. Herr Leuchs hatte die Güte, mir bei Einsendung seiner Notiz gleichfalls Proben von Zeugen einzusenden, die mit Aloëbitter gefärbt waren. Bei Vergleichung derselben mit den vom Herrn Dr. Elsner erhaltenen finde ich eine fast vollkommene Uebereinstimmung in den Nüancen, die im Allgemeinen sehr angenehm, nur, was das Rosa betrifft, nicht glänzend genug sind, als dass das Aloëbitter zur Zeit die gebräuchlichen Farbestoffe verdrängen könnte. Sehr schön fallen das Grau und Braunorange aus. E.

Pferdehaar einen viel zu scharfen und rauhen Strich. Es wird zwar solch gut gereinigtes Colophon für den Musiker in einigen Musikalienhandlungen verkauft, allein es ist bedeutend theuer, und daher war eine leicht ausführbare Methode zur Reinigung des Colophons wünschenswerth. — Nach folgender Methode, die leicht und sicher ausführbar ist, erhält man ein Harz, welches völlig den Anforderungen entspricht.

Man macht sich eine Auflösung von gewöhnlichem käuflichem Colophon in Spiritus, der eine Stärke am besten von 80° R. haben muss; die Auflösung geschieht in einem Glaskolben, den man in ein Sandbad stellt; bei dieser Auflösung des Colophons bleiben alle Unreinigkeiten zurück; die Auflösung wird klar abgegossen und alsdann in Wasser gegossen, während man mit einem Glasstäbchen das Wasser in rotirende Bewegung versetzt. Das als käsige Masse sich absetzende Harz wird so viel wie möglich durch Pressen zwischen Leinen von dem überflüssigen Wasser befreit und alsdann bei sehr gelindem Feuer geschmolzen und in kleine Holzschachteln ausgegossen, in welchem Zustande es nun schon recht brauchbar ist. Allein für manches Haar ist es doch noch zu spröde; aber auch dieser Fehler wird vollständig beseitigt durch einen Zusatz von etwa $\frac{1}{20}$ Wachs, mit dem man das gereinigte Harz zusammenschmilzt und alsdann in kleine Holzschachteln ausgiesst, wie oben schon bemerkt.

IV. Ueber eine Legirung von Zink und Eisen.

Dass der Zink durch Umschmelzen in eisernen Kesseln eisenhaltig werde, ist längst bekannt; dass es aber eine bestimmte Legirung von Eisen und Zink gebe, ist wohl erst durch Berthier nachgewiesen worden durch seine Untersuchung einer solchen Legirung, die sich am Boden eines eisernen Kessels nach und nach gebildet hatte. Diese Legirung fand B. zusammengesetzt aus 94,76 Zink, 5,0 Eisen, 0,27 Graphit.

Eine ganz ähnliche Legirung hatte ich Gelegenheit zu untersuchen. Sie war von einer Zinkhütte aus Oberschlesien und unter denselben Verhältnissen entstanden, wie die von B. untersuchte. Sie hatte sich eben so am Boden eines gusseisernen Kessels gebildet, von dem sie sich abblättern liess.

Die eigenthümliche Beschaffenheit der Legirung war folgende:

Aggregat-Zustand: fein körnig, spröde. Farbe: zinnweiss, schimmernd. Härte: ritzt Kalkspath. Specifisches Gewicht: 6,7 (bei 12° R.). Verhalten gegen Säuren: löslich in Salpetersäure mit Hinterlassung von Kohle. Verhalten vor dem Löthrohre: Zinkrauch und Eisenreaction zeigend, ohne Spur von Cadmium.

Die genannte Analyse, die nach bekannter Weise angestellt wurde, ergab:

0,75 Kohle,
6,24 Eisen,
93,01 Zink,
100,00.

Also der von Berthier untersuchten Legirung sehr nahestehend.

Bei meinem Aufenthalte in Oberschlesien habe ich schon voriges Jahr gesehen, dass der Zink nicht mehr in eisernen, sondern in irdenen Kesseln aus feuerfestem Thon geschmolzen wurde, die auf ähnliche Weise wie die Muffeln verfertigt wurden.

V. Ueber eine neue Aetz-Beize in Stahl.

Wie wichtig dieser Gegenstand für den Stahlstich sei, geht daraus schon hervor, dass vor mehrern Jahren in England ein nicht ganz geringer Preis ausgesetzt war auf die Auffindung eines vorzüglichen Aetzmittels in Stahl. Alle sonst bekannten (immer stark verdünnten) Säuren, vorzugsweise Salpetersäure, ätzen zu seicht und die Ränder sind rauh, wodurch natürlich die verlangte Reinheit und Schärfe der Linien beim Stich verloren geht. Unter den noch am meisten ihrem Zwecke entsprechenden Beizen sind folgende anzuführen: 1) Die Beize des Turrell, bestehend aus einer Mischung von 4 M. starker Brenz-Holzsäure, 1 M. starkem Weingeist und 1 M. reiner Salpetersäure. 2) Eine Auflösung von 1 Sublimat, ½ Alaun in 24 Wasser. — Bei der Turrell'schen Beize tritt in der Anwendung schon deshalb einige Unsicherheit ein, weil die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten nicht angegeben sind. — Die grosse, gewiss sehr zu beachtende

Schädlichkeit der unter 2 angegebenen Beize machte es sehr wünschenswerth, ein Aetzwasser darzustellen, welches so viel als möglich allen Anforderungen des Künstlers entspräche und bei seiner Zusammensetzung nicht Unsicherheiten unterworfen wäre, auch nicht, wenigstens nicht in so hohem Grade, wie das sub 2 angegebene, gefährlich sei.

Da erschien im Auszuge aus französischen Journalen im Jahre 1835, im Dingler'schen polytechnischen Journal, Band LVIII, die Ankündigung einer neuen Beize in Stahl, die der Erfinder Delechamps mit dem Namen Glyphogène belegte und die allen Anforderungen völlig entsprechen sollte. Mir wurde durch Se. Hochwohlgeboren, den wirklichen Geheimen Ober-Regierungsrath und Director u. s. w., Herrn Beuth der ehrenvolle Auftrag, die Glyphogène des Delechamps zu untersuchen, die übrigens bei ihrer Prüfung nicht auf gehoffte Weise den Forderungen der Künstler entsprach. Die Untersuchung der Glyphogène ergab nun Folgendes:

Die Flüssigkeit, von einem specifischen Gewicht = 0,990, war wasserklar, roch auffallend nach Salpeteräther weingeist, reagirte stark sauer und hatte den Kork, mit welchem die Flasche geschlossen war, auf der untern Seite, wo er mit der Flüssigkeit in Berührung gekommen war, ganz so verändert, wie es zu geschehen pflegt, wenn Salpetersäure mit organischen Stoffen in Berührung kommt. Mit Kalilösung erwärmt, bildete sich alsbald das braune Aldehydharz; auf einem blanken Kupferbleche erzeugte die Flüssigkeit nach kurzer Zeit der Berührung einen weissen metallischen Fleck, der aber durch Erwärmen nicht verschwand; demnach also keine Quecksilberverbindung enthaltend, wie Anfangs vermuthet wurde; einige Tropfen Salpetersäure lösten den Metallniederschlag sogleich auf; eine kleine Menge der Aetzflüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch ein starker, käsichter Niederschlag entstand, der völlig löslich war in Aetzammoniak; das aufgelöste Metall war demnach Silber; etwas Anderes wurde in der Flüssigkeit nicht gefunden. — Das untersuchte Aetzwasser bestand daher: aus einer Mischung von Salpeteräther weingeist, freier Salpetersäure, Aldehyd und salpetersaurem Silberoxyd. Nur auf den bestimmten Gehalt des letztern konnte die quantitative Analyse hinausgehen, da doch immer nur höchstens an-

nähernde Resultate hervorgehen konnten, wurde auf die quantitative Analyse der andern Bestandtheile des Aetzmittels verzichtet. Der Silbergehalt ergab sich nach bekannter Weise als Chlor. Silber bestimmt und auf salpetersaures Silberoxyd berechnet, zu 48 Granen auf 32 Loth der Beize; eine freilich nur ungefähre Bestimmung der freien Salpetersäure ergab etwa auf 32 Loth der Flüssigkeit zwischen 2 — 3 Loth Salpetersäure von einem specifischen Gewicht = 1,23.

Bei der Anwendung nun dieser Beize auf mit dem gewöhnlichen Aetzgrund überzogenen und radirten Stahlplatten ergab sich, dass sie zu heftig wirkte, den Aetzgrund oft auflöste und nicht für minder gute Stahlplatten anwendbar war. — Es war demnach die Aufgabe, eine Beize zusammenzusetzen, die allen Anforderungen entsprach. — Eine Aetzbeize nun in Stahl, die schöne tiefe Linien mit scharfen Rändern ätzt, die den Aetzgrund nicht auflöst und, was vorzüglich ihren Werth bei der Anwendung erhöht, auch auf schlechtem Stahl, auf dem die eben genannten Beizen keine reinen Linien liefern, reine und scharfe Linien giebt, erhält man, wenn nachstehende Vorschrift zu deren Darstellung genau befolgt wird. Man nimmt:

15 Loth Weingeist 80% Richter,
1 Loth chemisch reine Salpetersäure spec. Gew. 1,22,

mischt beides zusammen; hierzu setzt man ½ Quentchen salpetersaures Silberoxyd, welches man vorher in so wenig als möglich destillirtem Wasser gelöst hat, und nun ist die Aetzbeize in Stahl fertig. — Bisweilen wird der Aetzgrund durch diese Mischung etwas aufgelöst, daher, um auch bei schwach aufgetragenem Aetzgrund gut ätzen zu können, macht man die Mischung folgendermaassen:

6 Theile Weingeist von 80% R.
9 Theile destillirtes Wasser
1 Loth von Salpetersäure 1,22,
½ Quentchen salpetersaures Silberoxyd.

Man kann zu diesem Zwecke den reinen Höllenstein anwenden, da aber dieser doch eher Verunreinigungen ausgesetzt ist, als das krystallisirte Silbersalz, so ist es am sichersten, zur Beize nur krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd anzuwenden. Am besten thut man, einen Tag vorher die Beize

zusammenzusetzen, ehe man sie anwenden will. — Die Versuche mit diesem Aetzmittel in Stahl sind sehr oft mit den verschiedenen Stahlplatten, besserer und schlechterer Qualität, im Königl. Gewerbe-Institut von Herrn Schauer angestellt worden, dem ich auch nachstehende praktische Angaben verdanke.

Um einen schönen und reinen Stahlstich zu erzeugen, sind folgende drei Mischungen nöthig:

1) die oben angegebene Aetzbeize;
2) Destillirtes Wasser, worin 4% chemisch reine Salpetersäure, 1,22 spec. Gew., enthalten ist;
3) Destillirtes Wasser, worin 6% Weingeist von 80% R. enthalten sind.

Nachdem die radirte Platte mit einem weichen, reinen Pinsel abgewischt ist, nimmt man das Wasser No. 2, spült die Platte $\frac{1}{3}$ Minute lang damit ab, giesst dann dasselbe rasch ab und, ohne die Platte zu trocknen, die Mischung No. 1 unmittelbar darauf; es muss augenblicklich ein grünlich-schwarzer Ueberzug die radirten Linien bedecken, welcher durch einen weichen Pinsel unter beständigem Umrühren von den Linien herunter gewischt wird. Diese Mischung darf höchstens nur $\frac{1}{4}$ Zoll hoch auf der Platte stehen; hat sie die erforderliche Zeit darauf gestanden, so wird sie rasch abgegossen, mit dem Wasser No. 3 abgespült und mit einem Pinsel werden die geätzten Linien möglichst rein ausgewaschen, dann getrocknet. Man lässt jeden Aufguss von No. 1 etwa 3 Minuten darauf stehen, da bei längerer Zeit das Aetzwasser sehr schmuzig wird und sich deshalb für fernern Gebrauch nicht gut eignet. — Zwei Minuten geben einen leichten Ton; 15 Minuten einen ziemlich starken, — etwa Schattenlinien. Erfolgt der zweite Aufguss, so wird die Platte wieder mit dem Wasser No. 2 $\frac{1}{3}$ Minute lang abgespült und das Wasser No. 1 ohne vorheriges Trocknen aufgegossen, nach 2—3 Minuten rasch abgegossen und mit dem Wasser No. 3 abgespült, ausgewaschen und getrocknet. Man fährt in dieser Art fort, bis die Linien die erforderliche Stärke haben.

Dieses Aetzwasser zeichnet sich vor allen bekannten dadurch aus, dass es die Linien bei verhältnissmässiger Breite

tief ätzt und selbst auf schlechtem Stahl (was von so vorzüglichem Werthe ist) von sehr guter Wirkung ist.

Man hat übrigens bei dem Aetzverfahren selbst noch darauf zu sehen, dass die drei Mischungen sowohl als auch die zu ätzende Platte eine Temperatur von circa 15° R., nicht aber über 19° — 20° R. haben.

15° R. bei 8 Minuten
und } werden etwa Töne von einerlei
20° R. bei 6 Minuten Stärke ätzen.

Welchen günstigen Einfluss die allgemeine Anwendung des oben genannten Aetzmittels auf die Verfertigung schöner und reiner Stahlstiche haben dürfte, geht wohl schon aus obigen vielfach wiederholten Versuchen hervor. Was nun die chemische Erklärung des Vorganges bei der Einwirkung der Beize auf Stahl betrifft, so findet sie natürlich sogleich ihre Begründung in den schon längst bekannten Beobachtungen von Keir und Wetzlar.

Nachschrift.

Die Schönheit der englischen Stahlstiche ist berühmt; es war daher sehr wünschenswerth zu wissen, welcher Beize man sich wohl in England bediene. Nun hat Herr Schauer auf seiner Reise durch England erfahren, dass man sich dort zur Verfertigung der schönen Stahlstiche wirklich einer ganz ähnlichen Beize wie die oben beschriebene bediene, nur mit dem geringen Unterschiede, dass man ihr noch starken Essig zusetzt. Wir haben demnach die gegründete Hoffnung, dass in Deutschland durch Anwendung der beschriebenen Beize eben so schöne Stahlstiche sich werden produciren lassen, als diess in England der Fall ist.

VI. Ueber farbige Flammen.

Um bei Vorträgen der experimentellen Chemie auf eine leichte und anschauliche Weise zu zeigen, wie das Gefärbtsein der Flammen vorzugsweise seinen Grund in der verschiedenartigen Natur der Körper habe, dienen nachstehende Mischungen.

Ein sehr schönes, noch tiefer roth als durch salpetersauren Strontian erzeugtes Feuer giebt nachstehende Mischung:

I. Man mischt ganz genau:

160 chlorsaures Kali,
40 Schwefelblumen.

II. Man mische: 3 Salpeter,
1 Schwefelblumen.

III. Eigentliche Mischung zum Roth-Feuer.

Man nehme: 100 von der Mischung No. I,
40 Schlämm-Kreide,
10 von der Mischung No. II;

mische alles recht genau und vorsichtig. — Das Gemisch hat man nun nur nöthig durch ein brennendes Schwefelhölzchen anzuzünden, worauf es mit herrlich tief rother Farbe abbrennt. Die Mischung ist auch noch deshalb interessant, dass hierbei sich erst Chlorcalcium bilden muss, um die rothe Flamme zu erzeugen.

Eine sehr schöne dunkelgrün gefärbte Flamme giebt folgende Mischung. Man nimmt:

4 Flor. aeruginis,
2 Kupfervitriol,
1 Boraxsäure;

mische alles genau. — Man befeuchte jetzt etwas Baumwolle durch und durch mit Alkohol, bestreue die Baumwolle mit dem fein geriebenen Gemisch und zünde sie an; so ist die Flamme herrlich grün gefärbt.

Eine rein gelbe Flamme erhält man, wenn Baumwolle eben so mit Alkohol befeuchtet, mit Salmiak oder Kochsalz bestreut und angezündet wird.

Eine violette Flamme, wenn eben so verfahren wird, nur dass man die Baumwolle mit Salpeterpulver bestreut und anzündet.

Eine rein hellblaue Flamme, wenn die mit Alkohol befeuchtete Baumwolle mit einer Mischung aus:

1 Salmiak,
8 Kupfervitriol

bestreut und dann angezündet wird.

VII. Zur Kenntniss des echten Arrow-root.

Es ist bekannt, dass echtes Arow-root nur selten im Handel vorkommt, da das gewöhnlich vorkommende nur eine feine Sorte Sagomehl ist, die 40—50% billiger zu stehen kommt als das wahre Arrow-root. Da ich Gelegenheit hatte, durch die Gefälligkeit des Droguen-Waaren-Händlers Herrn

Credener, eines sehr unterrichteten Kaufmannes zu Breslau, echtes Arrow-root zu erhalten, der es bei seinem längern Aufenthalte zu Hamburg direct von den Westindischen Inseln erhalten hatte, so stellte ich einige vergleichende qualitative Versuche mit dem echten Arrow-root und dem gewöhnlich im Handel vorkommenden, also dem feinen Sagomehl, an, die nachstehend angegeben sind.

Das echte Arrow-root hat eine blendend weisse Farbe und, nur durch eine einfache Loupe gesehen, einen starken Perlmutterglanz. Das gewöhnliche (Sagomehl) ist bräunlichweiss, ohne Glanz, zwischen den Fingern gerieben, zeigen sich grössere und schwer zu zerdrückende Theile, da hingegen das echte Arrow-root schon bei einem sehr schwachen Drucke zu einem unfühlbaren Pulver sich zerdrücken lässt.

Jod-Tinctur, einige Tropfen auf das in den Gläsern vertheilte Satzmehl getröpfelt, zeigte:

bei echtem Arrow-root	bei gewöhnlichem
nach einiger Zeit eine tief violette Färbung;	war die Färbung schmuzig braun-violett.

Beide Satzmehlarten mit destillirtem Wasser geschüttelt und nach einigen Stunden davon abgegossen, zeigte die klare Flüssigkeit gegen nachstehende Reagentien folgende Erscheinungen:

Jod-Tinctur.

Echtes Arrow-root,	Gewöhnliches,
rein braune Färbung.	schmuzig braune Färbung.

Bleiessig.

Echtes Arrow-root,	Gewöhnliches,
schwache Trübung.	starker weisser Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd.

Echtes,	Gewöhnliches,
schwache Trübung.	starker flockiger Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Echtes,	Gewöhnliches,
schwache Trübung.	Trübung etwas stärker.

Diesem nach sind Bleiessig und salpetersaures Silber die sichersten Reagentien auf echtes und gewöhnliches Arrow-root und die Prüfung leicht und schnell auszuführen. Beide bei der Behandlung mit kaltem destillirtem Wasser bleibende

Rückstände, mit destillirtem Wasser gekocht, gaben eine opalisirende schlüpfrige Flüssigkeit, die durch Jod-Tinctur schön blau gefärbt wurde, und im Geschmack kaum zu unterscheiden waren.

---

3) *Analyse menschlicher Gallensteine.*

Vom

Freiherrn E. v. Bibra.

Eine 33jährige ledige Weibsperson starb an Abzehrung, die durch in Pneumophthisis übergegangene Skropheln und durch die bei der Section vorgefundenen Gallensteine bedingt worden war. Das bezeichnete Individuum war magerer abgezehrter Leibesconstitution, hatte 4 Jahre vor ihrem Tode ausserehelich geboren und fing seit jener Zeit zu kränkeln an. In den letzten Jahren lebte die Gestorbene in häuslichem Unfrieden mit ihren Angehörigen, ward spärlich genährt und konnte wegen Körperschwäche und Unwohlsein nicht mehr wie früher der gewohnten Feldarbeit nachgehen. In dieser Zeit klagte sie über häufigen Durst und zog Wasser mit Essig vermischt allen andern Getränken vor. Ihre Muskulatur war äusserst schlaff, und bei der Section fanden sich, bei missfarbigem Aussehen der Lungen, vereiterte Tuberkeln und in der Gallenblase 4 Gallensteine von circa 6—7 Linien Durchmesser. Zwei dieser Gallensteine, welche ich durch die Güte des Herrn Physikus Dr. Riegel erhielt, wurden der chemischen Analyse unterworfen. Sie hatten 0,970 spec. Gew. Der eine derselben wog 2,710 Grammen, der zweite 2,804. Beide Gallensteine hatten ziemlich regelmässige Würfelform und waren mit einem grauen, unebenen Ueberzuge bekleidet, der in den Vertiefungen unter der Loupe krystallinische Blättchen zeigte. Die Würfelform schienen beide durch mechanisches Reiben an einander erhalten zu haben, denn an den Facetten, die den Würfel bildeten, waren sie glatt und abgeschliffen, doch waren unter einer scharfen Loupe auch an diesen abgeschliffenen Stellen die schon genannten krystallinischen Blättchen bemerkbar. Ihre Farbe war gelblich-weiss mit durch die ganze Masse sich ziehenden dunkelbraunen Adern. Sie liessen sich leicht mit dem Messer zerschneiden und eben so leicht pulvern, waren geruchlos und

hatten einen schwach bitterlichen, fettigen Geschmack. Das erhaltene Pulver war hellgelb. In heissem Alkohol löste sich dasselbe leicht, mit Hinterlassung bräunlicher Flocken. Nach dem Erkalten schieden sich weisse krystallinische Blättchen ab, welche als Cholesterin erkannt wurden. Erwärmte Chlorwasserstoffsäure färbte sich, mit dem Pulver in Berührung gebracht, grünlich und schien dasselbe grösstentheils zu lösen. Salpetersäure färbte sich zuerst gelblich, dann roth, welche Farbe blieb. Sie löste indessen wenig von der Substanz. Erwärmt bis zum Kochen, schwamm auf der Säure eine dunkle geschmolzene Fettsubstanz, welche nach dem Erkalten hellgelb und spröde war. Bei abermaligem Erwärmen der Säure schmolz die Masse wieder und erhärtete sodann wie vorher. Durch Zusatz von mehrerer Säure konnte jedoch alles gelöst werden. Die Flüssigkeit hatte jetzt wieder gelbliche Färbung erhalten, blieb aber trübe. Durch längeres Stehen konnte kein Bodensatz erhalten werden. Wahrscheinlich hatte sich Gallenfettsäure gebildet. Verdünnte, gelind erwärmte Schwefelsäure ward schwärzlich-violett gefärbt, oben auf schwammen grünliche spärliche Flocken. Destillirtes Wasser schien bei der Digestion sehr wenig aufzulösen, doch war die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit sehr schwach gelblich gefärbt. Essigsaures Blei gab sehr geringe Trübung in derselben, durch andere Metallsalze konnte aber keine Veränderung zuwege gebracht werden. Wahrscheinlich Gallenstoff. Im Platintiegel erhitzt, schmolz das Pulver leicht und gab einen schwarzgrünen, fettig riechenden Rauch, der sich leicht entzündete und mit Hinterlassung einer grauen Asche mit stark russender Flamme verbrannte. Die Asche, mit Salpetersäure behandelt, brauste auf und zeigte hierdurch den Gehalt an Kohlensäure an. Gelinde mit der Säure erwärmt, löste sich dieser Aschenrückstand vollkommen. Im Glaskolben erhitzt, schmolz die Substanz und liess sich sublimiren; längere Zeit erhitzt, zeigte sich ein kohliger Rückstand im Kölbchen. Mehrere Proben im Wasserbade so lange erwärmt, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, zeigten einen nicht unbedeutenden, bei den verschiedenen Proben sich gleich bleibenden Wassergehalt. Die Auflösung dieses Aschenrückstandes in Salpetersäure, mit Ammoniak übersättigt, gab einen voluminösen Niederschlag, der für

Thonerde angesehen wurde. Filtrirt, gewaschen und geglüht, zeigte sich derselbe sowohl durch äusseres Ansehen als auch durch Reagentien als Thonerde, welche übrigens eisenhaltig war. In der sauern Flüssigkeit konnte ebenfalls durch Cyaneisenkalium so wie durch Gallus Reaction auf Eisen erhalten werden.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit gab, mit kleesaurem Ammoniak behandelt, einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag, welcher für Kalkerde erkannt wurde. Die abermals filtrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron und wenigem Ammoniak keinen Niederschlag mehr. Auch nach Erwärmen und ruhigem Stehenlassen der Flüssigkeit zeigte sich durchaus keine Trübung und mithin war die Flüssigkeit von Talkerde frei. Salpetersaures Silber brachte in der Lösung der gut geglühten Asche durchaus keine Trübung zuwege. Verschiedene andere Versuche, in der Absicht angestellt, Metalloxyde oder Erden in der Aschenlösung aufzufinden, fielen sämmtlich negativ aus, wesshalb sie unerwähnt bleiben; in der Asche waren aber bisher nachgewiesen worden:

Kalkerde, Thonerde, Eisen.

Es ward nun die Menge von einem Gramme der gepulverten Substanz in kochendem Alkohol digerirt, heiss auf ein möglichst erwärmtes Filter gebracht und die auf demselben zurückbleibenden braunen Flocken mit kochendem Alkohol gut ausgesüsst und das Filtrat dem Erkalten und der Ruhe überlassen. Es häuften sich nunmehr blätterige Krystalle in der Flüssigkeit an, welche weiss waren und Perlmutterglanz zeigten. Die Flüssigkeit wurde nunmehr zur Trockne abgedampft und die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbade getrocknet, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Ihr Gewicht betrug nunmehr 0,861. In Bezug auf Löslichkeit in Alkohol und Sublimation verhielten sich diese Krystalle wie der Gallenstein selbst, Verseifung konnte mit Alkalien keine wahrgenommen werden, in Aether aber und Fetten, wie in ätherischen Oelen lösten sie sich. Die erhaltene Substanz war mithin Cholesterin (Gallenfett).

Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand ward nunmehr mit verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme behandelt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat war klar und dun-

kelgrün. Es ward mit Essigsäure schwach übersättigt und dadurch bis auf einen kaum merklichen grünen Schimmer entfärbt. Zugleich wurde ein dunkelgrüner Niederschlag erhalten, welcher aus Gallenschleim und Farbstoff bestehen konnte. Er ward im Wasserbade getrocknet, gewogen und das Gewicht 0,009 erhalten. Um den Farbstoff zu lösen und das Gewicht des Gallenschleims zu bestimmen, wurden nun die 0,009 Gr. mit concentrirter Essigsäure behandelt und die Flüssigkeit auf ein vorher im Wasserbade getrocknetes und tarirtes Filter gegeben. Nach dem Filtriren, Waschen und abermaligen Trocknen ergab sich das Gewicht 0,004. Es bestünde mithin der in Alkohol unlösliche, in verdünnter Kalilauge aber auflösliche Theil aus 0,004 Gallenschleim und 0,005 Farbstoff. Der kleinen Gewichtsmenge wegen aber, mit welcher gearbeitet wurde, ist wohl auf diese Bestimmung weniger Werth zu legen.

Die Flüssigkeit, aus welcher auf eben angegebene Art durch Essigsäure der Farbstoff und Gallenschleim ausgezogen worden, wurde mit essigsaurem Blei behandelt, jedoch mit vorwaltender Essigsäure, um kein Bleioxyd niederzuschlagen. Es wurden Spuren eines Niederschlages erhalten, welcher auf einem Platinbleche sich verkohlte und für Eiweiss angesprochen wurde. Der auch in Kalilauge unlösliche Theil gab mit Salpetersäure eine klare Lösung und zeigte genau dieselbe Reaction, wie der früher erwähnte Aschenrückstand. Zur quantitativen Bestimmung der Kalkerde, Thonerde und des Eisens ward indessen eine frische Menge von einem Gramme der Substanz verwendet, welche im Platintiegel behutsam verbrannt und deren Aschenrückstand in Salpetersäure gelöst wurde. Durch frisch bereitetes Ammoniak wurde aus der Lösung die Thonerde niedergeschlagen, welche nach dem Filtriren, Waschen u. s. w. 0,015 wog. Durch ihr bräunliches Ansehen aber sowohl als durch Reagentien, nachdem sie in kochender Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst worden war, zeigte sie sich eisenhaltig.

Es gelang in mehrern Versuchen, die Thonerde vom Eisen durch Kochen in Kalilauge zu trennen, nicht recht übereinstimmende Resultate zu erhalten, aus welchem Grunde beide Körper ungetrennt angegeben wurden. Aus Mittelzahlen jedoch dürfte sich die Zahl 0,005 für das Eisen herausstellen. Aus

der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit ward durch kleesaures Ammoniak die Kalkerde mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln gefällt und durch Glühen in kohlensaure umgewandelt. Es wurde diese Kalkerde bei Zusammenstellung der Analyse auch als kohlensaure berechnet, da beim Uebergiessen der Asche mit Säure sich die Anwesenheit der Kohlensäure kund that und diese Säure wahrscheinlich an die Kalkerde gebunden war. Ihr Gewicht betrug 0,014.

Im Wasserbade getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, verlor die gepulverte Substanz 0,081, welcher Verlust auf Kosten des Wassers in Rechnung gebracht wurde. Es wäre demnach bei diesen Gallensteinen durch die quantitative Analyse in 1,000 Grammen erhalten worden:

Cholesterin	0,861
Gallenschleim	0,004
Farbstoff	0,005
Eiweiss	Spuren
Thonerde (eisenhaltige)	0,015
Kalkerde (kohlensaure)	0,014
Wasser	0,081
Verlust	0,020
	1,000.

4) *Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf einige Metalle.*

Von

Dr. Andrews.

(Bibliothèque universelle de Genève, nouv. série, t. XI. S. 170.)

Die merkwürdigen Versuche des Herrn Schönbein haben die englischen Gelehrten sehr beschäftigt; mehrere von ihnen haben sie mit verschiedenen Abänderungen wiederholt. Einer von ihnen, Dr. Andrews, hat bei der wissenschaftlichen Versammlung zu Liverpool interessante Resultate über diesen Gegenstand mitgetheilt. Diese Resultate scheinen nicht ganz neu zu sein; einige derselben hat schon Mousson *) erhalten. Dessen ungeachtet werden wir dieselben so wiedergeben,

*) Bibl. univ., nouv. série, t. V. S. 165.

wie Andrews sie dargelegt hat. Die Wirkung der Salpetersäure von der Dichtigkeit 1,4 war auf das Wismuth äusserst lebhaft; sie hörte sogleich auf, wenn dieses Metall mit einer ebenfalls in die Flüssigkeit eingetauchten Platinplatte in Berührung gebracht wurde. Nimmt man das Platin weg, so fängt zuweilen das Wismuth von Neuem an, sich in der Säure aufzulösen, zuweilen bedeckt sich seine Oberfläche mit einer schwarzen Kruste, welche von der Säure bald weggenommen wird; in diesem Falle wird aber das Metall, obgleich es auch eine vollkommen polirte Oberfläche darbietet, von der Säure nicht mehr angegriffen, oder zum wenigsten löst es sich nur ausserordentlich langsam auf. So widersteht ein Stück Metall, das im gewöhnlichen Zustande blos einige Secunden braucht, um völlig aufgelöst zu werden, wenn es so modificirt worden ist, mehrere Stunden der Wirkung der nämlichen Säure.

Das Kupfer und Zink bieten ähnliche Erscheinungen dar. Was das Zink betrifft, so werden seine Oxydation und Auflösung nicht unterbrochen, sie werden blos verzögert. Arsenik bietet beim Erhitzen in Salpetersäure eine sonderbare Anomalie dar. Die Berührung des Platins, nach dem gewöhnlichen Verfahren, bringt keine Wirkung hervor. Um dieselbe hervorzubringen, muss sie stark erhitzt werden, bis Aufbrausen eintritt. In einer sauern Silberauflösung ist diess nicht der Fall. Die Wirkung des Platins besteht immer darin, dass sie zuerst eine Schicht Oxyd von der Oberfläche des Metalls wegnimmt, mit dem es in Berührung gebracht wird, und dass es eine polarisirende Wirkung ausübt, wodurch das Metall in einen besondern Zustand versetzt wird, kraft dessen es die Fähigkeit erhält, einer chemischen Wirkung zu widerstehen.

Der Präsident der Section für Chemie (Faraday) wies die Analogie nach, welche zwischen den so eben beschriebenen Thatsachen und den von Hartley berichteten bestehen, dass nämlich das Eisen vor aller Wirkung von Seiten des Meerwassers dadurch bewahrt werden kann, dass es mit Messing in Berührung gesetzt wird, welches keine chemische Wirkung zu erleiden scheint. In den beiden Fällen kommen auf gleiche Weise Erscheinungen vor, die den bekannten Gesetzen der elektro-chemischen Theorie entgegen sind. Nach diesen Gesetzen sollten Kupfer und Zinn bei ihrer Berührung mit Platin

sich geschwinder oxydiren; und eben so, wenn Messing das Eisen gegen die oxydirende Wirkung des Seewassers schützt, sollte es selbst mit zunehmender Geschwindigkeit angegriffen werden. Faraday glaubte, dass die Erklärung dieser Anomalien bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft sehr schwierig sei, und er forderte die Mitglieder der Section auf, diese Erscheinungen zu untersuchen, durch deren Erklärung der jetzige Zustand unserer Kenntnisse von der Elektricität bedeutend vermehrt werden würde.

Wir wollen blos im Vorbeigehen bemerken, dass die verschiedenen Erscheinungen, welche die Wirkung der Salpetersäure auf die Metalle darbietet, wie es uns schien, sich erklären lassen, wenn man sich erinnert, dass der schwache Strom, den die erste Wirkung der Salpetersäure auf ein Metall veranlasst, wenn dieses Metall mit dem Platin in Berührung getreten ist, eine Zersetzung der Säure herbeiführt, so dass das oxydirbare Metall sich mit einer Schicht salpetriger Säure bedeckt. Diese Schicht greift das Metall nicht an, und sie schützt es lange Zeit dadurch, dass sie sich daran anhängt, gegen die Wirkung der Salpetersäure. Dabei darf man eben so wenig aus dem Auge verlieren, dass die Salpetersäure sich mit der grössten Leichtigkeit unter dem Einflusse sehr schwacher Kräfte zersetzt, und dass diese Zersetzung bald diese bald jene Stickstoffverbindungen liefert, je nach der Stärke des Stroms, dem Grade der Concentration und der Temperatur der Auflösung. Was die Zersetzung der Salpetersäure in reinem Stickstoff und Sauerstoff betrifft, so glaube ich nicht, dass sie jemals stattgefunden habe, zum wenigsten habe ich sie niemals beobachtet. A. D. L. R.

---

5) *Wirkung kalter Luft bei Unterhaltung der Hitze.*

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 68. October 1837. S. 407, und No. 69. November 1837. S. 446.)

Es ist, glaube ich, nicht allgemein bekannt, dass die Nagelschmiede die Hitze des Eisens, wenn sie ihm durch Hämmern auf dem Amboss seine Gestalt geben, dadurch zu unter-

halten pflegen, dass sie einen Strom kalter Luft auf dasselbe streichen lassen.

Da sich zufällig vor einiger Zeit nahe bei Birmingham eine Gelegenheit darbot, bat ich einen Nagelschmied, mir die Operation zu zeigen, was er mit Bereitwilligkeit that, indem er bemerkte, dass, um es mit desto grösserer Wirksamkeit thun zu können, er noch mehr Gewicht auf seinen Blasebalg legen wolle. Er erwähnte auch, es wäre erforderlich, dass das Eisen bei Anwendung kalter Luft eine sehr hohe Temperatur habe, sonst würde dieselbe, statt die Hitze zu erhalten und zu erhöhen, schnell das Eisen abkühlen. Die Wirksamkeit des Luftstroms und die Nothwendigkeit, das Eisen bei Anwendung der kalten Luft sehr heiss zu machen, wurden eben so völlig einleuchtend gemacht, wie der Gebrauch des Blasebalgs, um das Verbrennen bei gewöhnlichem Feuer zu befördern. — R. P.

In Bezug auf vorstehende Bemerkung machte Robert Addams Folgendes bekannt:

Ich war letzten December in Sheffield, wo ein gewisser Binley, Blasebalgmacher in dieser Stadt, mir folgende merkwürdige Versuche zeigte: Zuerst wurde eine Eisenstange, von ungefähr einem Zolle im Durchmesser, an einem Ende in einem Schmiedefeuer bis zur völligen Weissglühhitze erhitzt, sodann schnell aus dem Feuer herausgenommen und einem starken Strome kalter Luft aus einem Schmiedeblasebalge ausgesetzt. Das Eisen wurde sogleich so heiss, dass es schmolz, und das flüssige Eisen wurde weggeblasen und verbrannte in der Luft, indem es eben so Funken sprühte, wie Eisendraht, der in Sauerstoffgas verbrennt. Es fuhr auch so fort zu brennen, bis von dem Metalle ein Pfund oder noch mehr verzehrt war.

Ein anderes Verfahren, dieselbe Wirkung hervorzubringen, bestand darin, dass eine Eisenstange, wie zuvor, erhitzt wurde; aber statt einen Luftstrom darauf streichen zu lassen, wurde sie an einen Strick gebunden und vermittelst desselben in einer verticalen Ebene geschwungen. Indem sie auf diese Weise schnell durch die kalte Luft ging, schmolz sie und sprühte Funken aus, welche sich wie leuchtende Tangenten des Kreises ausnahmen, in welchem die Stange bewegt wurde.

Ich habe seitdem eine erhitzte Eisenstange an den Umfang eines sich umdrehenden Rades mittelst eines zinnernen Bügels befestigt, um Versuche in Vorlesungen anzustellen.

Die Ursache dieser Erhöhung der Temperatur muss, glaube ich, auf die Oxydation der Metalle bezogen werden, die unter den Umständen der hier erwähnten Versuche ungehindert stattfindet. Sodann ist bekannt, dass die Bildung des Oxydes mit einer starken Entwickelung von Hitze begleitet sei, und die vor uns liegenden Fälle sind schlagende Beispiele von der Erhitzung vermittelst chemischer Wirkung, welche die kühlende Wirkung der Luft und die Ausstrahlung überwiegt.

Das Gelingen dieser Versuche hängt vornehmlich davon ab, dass das Eisen eine hinlänglich hohe Temperatur erhalten hat, so wie von dem geschwinden Ausströmen der Luft aus dem Blasebalge, oder im andern Falle von der geschwinden Bewegung des Eisens in der Luft. Denn das Eisen bei der Weissglühhitze hat eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, den die kalte Luft im verdichteten Zustande darbietet. Dann muss das auf diese Weise gebildete Oxyd weggeblasen oder weggeschwenkt werden, damit das Metall eine immer erneuerte Oberfläche darbietet.

Wird der Luftstrom angewendet, so sieht man das Oxyd schmelzen, und der darauf stürzende Luftstrom höhlt auf derjenigen Seite der Eisenstange tiefe Rinnen aus, wohin derselbe gerichtet ist.

---

6) Ueber die Darstellung der Wolframsäure aus Wolfram.

Die auf gewöhnlichem Wege aus dem Wolfram dargestellte Säure ist in der Regel eisenhaltig und nur durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure zu reinigen. Nach Dr. Mayer (Zeitschrift für Physik. 1837. 5.) giebt jedoch der Alkohol ein Mittel an die Hand, die Arbeit bedeutend abzukürzen und die Wolframsäure von jeder Spur Eisen und Manganoxyd frei zu erhalten.

Wird nämlich das fein gepulverte Wolfram mit 2 Theilen kohlensaurem und 1 Theil salpetersaurem Kali bis zum beinahe ruhigen Flusse geschmolzen, ausgegossen, in möglichst wenig

Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem zum Theil ausgeschiedenen Eisenoxyde abgegossen und dann mit ungefähr einem Achtel des Gewichts der Flüssigkeit 95 Proc. Alkohol geschüttelt, so fällt das Eisenoxyd und das durch den Alkohol aus der Mangansäure gebildete Manganoxyd vollständig heraus, und die Flüssigkeit enthält nur noch wolframsaures Kali, Kaliumoxydhydrat und Alkohol. Man kann nun hiervon entweder den Alkohol abdestilliren und die im Rückstande bleibende Lösung, oder gleich die ganze alkoholische Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Salzsäure zerlegen und das entstandene milchweisse Fluidum in Quantitäten von höchstens 16 bis 20 Loth im Glaskolben über freiem Feuer bis zum Kochen erhitzen, wobei das ausgeschiedene weisse Pulver (kalihaltige Wolframsäure) in gelbe, vollkommen reine Wolframsäure übergeht. Bringt man die erwähnte milchweisse Flüssigkeit nicht über freiem Feuer, sondern im Sandbade zum Sieden, so wird das ausgeschiedene weisse Pulver nie, auch selbst nicht beim stärksten Kochen, gelb. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich, dass die Erhitzung im Sandbade zu langsam vor sich geht. Solche einmal gekochte und nicht gelb gewordene Wolframsäure muss in Kalihydratlösung aufgelöst neuerdings mit einem Ueberschusse von Salzsäure gefällt und über freiem Feuer gekocht werden.

Die auf diese Art ausgeschiedene Wolframsäure wird nun von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Zur Kenntniss der Lampensäure.

I.

1) Ueber die Natur der Lampensäure.

Von

Arthur Daniell.

(Aus The Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 512.)

Bekanntlich kam Professor Daniell, dem wir die Kenntniss der Eigenschaften dieser flüssigen Säure verdanken, endlich zu dem Schlusse, dass sie Essigsäure mit irgend einer desoxydirenden Substanz verbunden sei, welche ihr die Eigenschaft ertheile, die Metalloxyde zu reduciren.

Vor einigen Jahren hatte ich Gelegenheit, sowohl diese Säure zu untersuchen als jene, welche durch die Wirkung des Kali's auf Alkohol entsteht, so wie auch die, welche durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten wird, und ich gelangte zu dem Schlusse, dass sie alle, ausser Essigsäure, Ameisensäure enthielten. Die Gründe, aus denen ich auf das Dasein von Ameisensäure schloss, waren die, dass sie alle die Quecksilber- und Silberoxyde und deren Salze mit Aufbrausen reducirten und dass sie alle fähig sind, vollkommen gut charakterisirtes ameisensaures Blei und ameisensaure Magnesia zu geben*).

Um dieselbe Zeit gelangte Leopold Gmelin durch eigne Beobachtung zu demselben Schlusse in Betreff der Lampensäure aus Alkohol, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure**), und da die Art, wie ich die drei Flüssigkeiten untersucht, die Resultate, die ich erhalten, und die Schlüsse, die ich in Rücksicht ihrer gezogen hatte, in allen drei Fällen dieselben waren, so konnte ich nicht umhin, Gmelin's Versuche als Bestätigung der Ansicht zu betrachten, die ich von allen drei flüssigen Säuren gegeben hatte.

*) Edinb. New Phil. Journ. vol. XIV. S. 231.

**) Poggend. Annal. XXVIII. 508.

In seiner Abhandlung über die Producte der Oxydation des Alkohols behauptete jedoch Liebig noch einmal die eigenthümliche Natur der Lampensäure, indem er äusserte, es wäre wahrscheinlich, wo nicht gewiss, dass die Lampensäure identisch sei mit einer eigenthümlichen Säure, die sich nach der Annahme dieses ausgezeichneten Chemikers vermittelst der Wirkung des Silberoxydes auf Aldehyd bildet und der er den Namen Aldehydsäure gab. Mitscherlich nahm in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs ohne Weiteres Liebig's Ansicht in Betreff der Identität der Eigenschaften dieser beiden Säuren an*).

Meine jetzige Untersuchung hat nicht die Aldehydsäure zum Gegenstand.

Die Chemiker werden mit Vergnügen weitere Aufklärung über jene Säure aufnehmen; es ist aber, glaube ich, nicht schwierig nachzuweisen, dass man nicht sicher geht, wenn man einstweilen die Lampensäure für dieselbe nimmt.

Es scheint nicht, dass Liebig selbst Versuche über die Lampensäure machte. Indessen zog er aus denen Daniell's**) und Phillip's folgende Schlüsse, die ihn veranlassten, die Identität der beiden Säuren anzunehmen, und die, wie man bemerken wird, in mehrern Puncten von denen abweichen, die diese Chemiker selbst gemacht hatten.

1) Die Lampensäure reducirt die Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen.

2) Sie verwandelt sich während dieser Reaction in Essigsäure.

3) Ihr Atomgewicht ist einerlei oder fast einerlei mit dem der Essigsäure.

Diese Schlüsse sollen der Reihe nach untersucht werden, wenn ich zuvor die Bereitungsart der flüssigen Säure angegeben habe.

Die bei meinen frühern Forschungen untersuchte Säure wurde auf die Weise bereitet, dass ein kleines Stück glühender Platinschwamm an einem feinen Platindrahte über Aether aufgehangen und das Ganze mit einem Glastrichter zugedeckt wurde, um die sich bildenden Dämpfe zu verdichten.

*) Lehrbuch I. 159. 3. Auflage.

**) Die von Daniell ursprünglich erhaltenen hauptsächlichsten Resultate sind enthalten im Phil. Mag. first ser., vol. LIII. S. 64.

In dem gegenwärtigen Falle bediente ich mich statt des Platinschwammes eines zusammengewickelten feinen Platindrahtes, es wurde jedoch kein Unterschied in der Qualität der erhaltenen Säure bemerkt. Der Schwefeläther war in einer kleinen Abdampfschale enthalten, die in eine grosse gesetzt wurde, der zusammengewickelte feine Platindraht wurde darauf an einem langen Draht von derselben Art in einem umgekehrten grossen Glastrichter aufgehangen; und nachdem er glühend gemacht worden war, wurde der Trichter in die grössere Abdampfschale gebracht, so dass sich der Draht ein wenig über der Oberfläche des Aethers befand. Darauf wurde ein Helm ein wenig über dem Schnabel des Trichters aufgehangen und der sich bildende saure Dampf wurde vornehmlich in dem Trichter verdichtet, aus welchem er in die grosse Abdampfschale zurückfiel, und zum Theil in dem Obertheile des Helmes*). Die kleine Menge rückständiger Flüssigkeit in der kleineren Abdampfschale wurde immer weggegossen, da sie nicht aus verdichtetem Dampfe bestand. Von 2 Unzen Aether, die ungefähr $2\frac{1}{4}$ Stunde, um aufgezehrt zu werden, erforderten, wurde etwas mehr als eine Drachme concentrirter flüssiger Säure gewöhnlich erhalten und die Gefässe wurden noch mit einer Drachme destillirten Wassers ausgewaschen, diese zu der flüssigen Säure hinzugesetzt, und in diesem Zustande nahm man sie zu den Versuchen.

Es ist nicht nöthig zu sagen, dass die auf diese Weise erhaltene Säure kräftige saure Eigenschaften besitze, indem sie die vegetabilischen Farben stark röthet und mit kohlensauren Salzen heftig aufbraust, und wenn wir von der Natur der Lampensäure sprechen, so meine ich damit die Natur der Säure, welche in der auf diesem Wege erzeugten Flüssigkeit fertig gebildet enthalten ist. Dass noch andere Producte von einer ätherischen, öligen oder harzigen Beschaffenheit in der Flüssigkeit enthalten sind, daran ist nicht zu zweifeln, diese aber

*) Ist der Trichter gross, etwa von fünf bis sechs Zoll im Durchmesser, so darf er nicht, so lange die Operation dauert, aufgehoben werden, weil sehr leicht wegen des zu grossen Zutrittes von Luft eine Explosion erfolgt, obgleich ohne Nachtheil für die Gefässe. Ist er dagegen kleiner, so ist es durchaus nothwendig, einige dünne Glasstücken unter seinen Rand zu legen, damit die Luft Zutritt habe.

sind keine Säuren, und es ist nicht nöthig, seine Zuflucht zu der Annahme zu nehmen, dass sie die Reactionen der Säure, welche sie begleiten, erzeugen oder modificiren, wenn nachgewiesen werden kann, dass diese Säure ihrer eigenen Natur nach alle charakteristischen Reactionen der Flüssigkeit zeigt. Die Untersuchung dieser begleitenden Producte beabsichtigte ich weder jetzt noch früher bei meinen Untersuchungen.

I. Um durch Versuche zu entscheiden, ob die Lampensäure die Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen reducire, wurde etwas Säure nebst einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Röhre gebracht, während das eine Ende einer engern Röhre vermittelst eines Korkes in die grössere hineingefügt wurde und das andere Ende in eine kleine Menge Kalkwasser führte. Als die Mischung der Hitze ausgesetzt wurde, fand heftiges Aufbrausen statt, es wurde metallisches Quecksilber gefällt und es entwickelte sich eine elastische Flüssigkeit, welche das Kalkwasser schnell trübte. Bei Zusatz einer Säure zu dem Kalkwasser verschwand die Trübung mit Aufbrausen.

Dieser Versuch wurde wiederholt, wobei statt des salpetersauren Quecksilberoxyduls Quecksilberoxyd genommen wurde. Heftiges Aufbrausen erfolgte, wie zuvor, und es entwickelte sich elastische Flüssigkeit, die das Kalkwasser trübte, Anfangs fand nach theilweiser Abkühlung ein Niederschlag von einer weissen salinischen Substanz statt, und bei weiterer Anwendung von Hitze verschwand diese und es wurde metallisches Quecksilber gefällt.

Wurde eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Lampensäure erhitzt, bis Aufbrausen erfolgte und metallisches Quecksilber als ein dunkelbraunes Pulver gefällt wurde, und die Wirkung vermittelst gelegentlicher Anwendung der Hitze unterhalten, so trübte sich das Kalkwasser, in welches das entwickelte Gas geleitet wurde, wie zuvor.

Bei Silberoxyd und Lampensäure fand unter Anwendung von Hitze dasselbe Aufbrausen, so wie Entwickelung von Kohlensäure statt, welche das Kalkwasser trübte, und nach Abdampfung der Flüssigkeit auf dem Sandbade war der Rückstand metallisches Silber.

Bei diesen Umständen können wir kein Bedenken tragen

zu sagen, dass Lampensäure die Quecksilber- und Silbersalze unter Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure reducire *).

*) Obgleich es ganz richtig ist, dass Professor Daniell nicht bei allen Gelegenheiten sagt, dass Lampensäure diese Salze unter Aufbrausen reducire, so ist es doch eben so gewiss, dass er nirgendwo sagt, sie reducire dieselben ohne Aufbrausen, und Liebig scheint eine oder zwei Stellen übersehen zu haben, die hinreichend zu beweisen scheinen, Daniell wisse recht wohl, dass Lampensäure diese Salze unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure reducire. Nachdem er dargelegt hat (Journ. Instit. vol. VI. S. 323.), dass lampensaures Quecksilber bei Erhitzung unter heftigem Aufbrausen reducirt wurde, setzt er hinzu, er habe, um die Natur dieser Zersetzung der Metalloxyde zu kennen, schwarzes Mangansuperoxyd mit Lampensäure erhitzt und gefunden, dass Kohlensäure entwich, welche Kalkwasser fällte. Diesen Versuch habe ich gleichfalls gemacht und dasselbe Resultat erhalten.

Während meiner Versuche beobachtete ich einen Umstand, der mit dem Vorhandensein nicht saurer Substanzen in der Flüssigkeit in Verbindung steht, und den ich blos zum Nutzen derer bemerken werde, die diese Substanzen zum Gegenstande einer besondern Untersuchung zu machen wünschen möchten. Wird reine Lampensäure bis zu einer Temperatur von 150° bis 160° Fahr. erhitzt, so beginnt eine Entwicklung von permanent-elastischer Flüssigkeit, und wenn die Wärme allmählig gesteigert wird, wie es die Umstände erfordern, so entwickelt sich eine Menge von permanent-elastischer Flüssigkeit, die neun- oder zehnmal so viel beträgt als das Volumen der gebrauchten Flüssigkeit. Wird das auf diese Weise entwickelte Gas über Quecksilber gesammelt und entweder mit reinem Wasser oder Kalkwasser gewaschen, so wird ungefähr ein Sechstel davon obsorbirt und das Kalkwasser trübt sich nicht. Der absorbirte Theil scheint blos Dampf, entweder von der Säure oder von einem ätherischen Producte zu sein. Es fand sich, dass das zurückbleibende Gas inflammabel war, und es ergab sich bei der Analyse im Volta'schen Eudiometer, dass es fast ganz reines Wasserstoffgas war. Diesem Resulsate gemäss fand sich, dass, wenn das aus einer erhitzten Mischung von Lampensäure und den Quecksilber- oder Silbersalzen und deren Oxyden entwickelte Gas über Quecksilber gesammelt wurde, ungefähr ein Drittel seines Volumens und zuweilen etwas weniger von dem Kalkwasser unter Fällung von kohlensaurem Kalke absorbirt wurde, und es ergab sich bei der Analyse, dass der Rückstand Wasserstoff sei. Wurde andrerseits, wenn die Säure zuerst erhitzt wurde, bis sich keine permanent-elastische Flüssigkeit weiter entwickelte, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt und wieder erhitzt, so reducirte sich das Salz unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure ohne alle Beimischung von inflammabelm Gase. Auf gleiche Weise wurde, wenn die Säure mit Natron gesättigt und bis zur Trockne abgedampft wurde,

Diess ist bekanntlich eine Eigenschaft der Ameisensäure. Es wurde auch schon vorher gezeigt, dass vollkommen wohl charakterisirte ameisensaure Magnesia und ameisensaures Blei aus der Flüssigkeit durch ein angemessenes Verfahren erhalten werden. Das Magnesiasalz ist höchst charakteristisch, und Jeder, der es aus Lampensäure auf die vorher angegebene Weise bereitet und es mit krystallisirter ameisensaurer Magnesia vergleicht, wird die Identität sogleich sehen. Die Eigenthümlichkeiten des Bleisalzes sind auch entscheidend. Wurde die flüssige Säure im Kalten mit kohlensaurem Blei behandelt und einige Tage stehen gelassen, so wurde das nur wenig lösliche Bleisalz nach und nach aus der Flüssigkeit gefällt. Dieses Salz wurde dann in Wasser durch Kochen aufgelöst und die Auflösung, während sie heiss war, filtrirt. Nach erfolgter Abkühlung wurden glänzende, spitzige Krystalle von ameisensaurem Blei gefällt. Das ganze durch Sättigung der Säure mit Blei erzeugte Salz wurde darauf mit Alkohol bei einer Temperatur von 100° Fahr. behandelt, um anwesendes essigsaures Blei zu entfernen, und ein Theil des rückständigen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Es fand eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxydgas statt, das an seinen gewöhnlichen Eigenthümlichkeiten, mit einer blassblauen Flamme zu brennen und von erhitztem Kalium absorbirt zu werden, erkannt wurde.

Es konnte kein Zweifel stattfinden, dass Ameisensäure in der Lampensäure anwesend sei. Um zu zeigen, dass sie auch Essigsäure enthielt, wurde der Alkohol, mit welchem die Lampensäure behandelt worden war, untersucht, nachdem ein wenig salinische Substanz, die ihn etwas trübe machte, sich gesetzt und durch Filtriren abgeschieden worden war, als sich ergab, dass der Alkohol eine kleine Menge eines Bleisalzes aufgelöst enthalte, und da die Gegenwart von harziger Sub-

und das auf diese Weise erhaltene Salz wieder im Wasser aufgelöst, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt und erhitzt, das Quecksilbersalz unter Entwicklung von Kohlensäure ohne inflammables Gas reducirt. Der Ursprung dieses Wasserstoffgases wurde nicht weiter untersucht, weil seine Gegenwart augenscheinlich mit den Eigenthümlichkeiten der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure in durchaus keiner Verbindung stand, und diese Eigenschaften waren dieselben, mochte nun die Flüssigkeit vorher erhitzt worden sein oder nicht.

stanz es schwierig machte, seine Eigenschaften zu untersuchen, so wurde eine frisch bereitete Portion desselben mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die erhaltene Säure wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und als die Auflösung bis zum Kochen erhitzt worden war, mit einer heissen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt, als ein reichlicher Absatz glänzender Schuppen von essigsaurem Quecksilber erfolgte, entweder sogleich oder nach erfolgter Abkühlung, je nach dem Concentrationsgrade der Säure*).

Obgleich die Gegenwart der Essigsäure in der Lampensäure auf diese Weise keinem Zweifel mehr unterworfen war, so war doch ihre Menge im Vergleich mit der der Ameisensäure klein. Es fand sich, dass die Menge des essigsauren Bleies, das vermittelst des Alkohols entfernt worden war, sich zu der des nicht aufgelösten ameisensauren Bleies ungefähr wie 1 zu 5 verhielt, und da das letztere Salz weit freier von harziger Substanz war als das erstere, so war die wirkliche Menge der Essigsäure vermuthlich noch geringer.

II. Wir befinden uns jetzt in der Lage, über die Richtigkeit des Schlusses urtheilen zu können, dass, bei der Reduction der Quecksilber- und Silbersalze, Lampensäure in Essigsäure verwandelt werde. Wenn die Lampensäure aus Ameisensäure mit ein wenig Essigsäure besteht, so erhellt es ohne Beweis, dass sie bei Reducirung von Metallsalzen nicht in die letztere Säure verwandelt werde. Liebig bezog sich bei seinem Schlusse, dass sie darein verwandelt werde, auf einen von Daniell beschriebenen Versuch, dass nämlich, wenn sie mit Quecksilberoxyd erhitzt wird, nach erfolgter Erkaltung ein glänzendes glimmerartiges Salz abgesetzt wird, das er für essigsaures Quecksilberoxyd hielt. Diesen Versuch hatte ich wiederholentlich gemacht und in meiner frühern Abhandlung beschrieben, und ich glaubte damals auch, dass das gefällte Salz essigsaures Quecksilberoxyd sei; der Schluss aber, den sowohl ich als Professor Daniell aus dem Versuche gezogen hatten,

*) Wird eine heisse Auflösung von ameisensaurem Natron auf diese Weise mit einer heissen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischt, so erfolgt sogleich ein Niederschlag von metallischem Quecksilber unter Aufbrausen, und es setzt sich kein weisses Salz ab, weder sogleich noch nach erfolgter Abkühlung.

war, nicht dass Lampensäure in Essigsäure verwandelt werde, sondern dass die Essigsäure, von der auf diese Weise angenommen wurde, dass sie sich mit dem Quecksilberoxydul verbinde, fertig gebildet in der Flüssigkeit vorhanden sei.

Nach den Untersuchungen, die ich seitdem angestellt habe, hege ich keinen Zweifel, dass das auf diese Weise gefällte Salz grossentheils ameisensaures Quecksilberoxyd ist. Ohne Zweifel enthält es in der Form eines essigsauren Salzes alle Essigsäure, die in der Flüssigkeit anwesend ist, die Thatsache aber, welche früher übersehen wurde, ist die, dass reine Ameisensäure bei der Erhitzung mit Quecksilberoxyd, nach erfolgter Abkühlung, ein silberfarbenes glimmerartiges Salz giebt, das dem essigsauren Quecksilberoxyde sehr nahe kommt. Diese Thatsache ist den Chemikern*) durchaus nicht neu, und sie wurde noch auf folgende Weise bestätigt. Krystallisirtes ameisensaures Bleioxyd, durch Ameisensäure bereitet, die nach Döbereiner's Verfahren aus Weinsteinsäure erhalten worden war, wurde mit Alkohol erhitzt, um essigsaures Bleioxyd auszuscheiden, das möglicher Weise anwesend sein konnte, und dann mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelsäure destillirt, die durch eben so viel Wasser, dem Gewichte nach, verdünnt war. Ein Theil der auf diese Weise erhaltenen Ameisensäure wurde gelinde mit Quecksilberoxyd erhitzt, es erfolgte Aufbrausen und nach erfolgter Erkaltung setzte sich eine glimmerartige glänzende Masse, die Aehnlichkeit mit dem essigsauren Quecksilberoxyde hatte, ab. Als diese Masse noch ferner stark erhitzt wurde, reducirte sie sich unter Aufbrausen zu metallischem Quecksilber. Es wurde vorher gesagt, dass, wenn das weisse Salz, welches nach erfolgter Erkaltung gefällt wird, nachdem Lampensäure mit Quecksilberoxyd mässig erhitzt worden ist, noch ferner stark erhitzt wird, es auf gleiche Weise unter Aufbrausen zu metallischem Quecksilber reducirt würde.

Um die Natur dieses Salzes noch genauer kennen zu lernen, das sich in der Lampensäure erzeugte, wurde ein Theil desselben mit Schwefelsäure destillirt, die durch zweimal so viel Wasser dem Volumen nach verdünnt war. Die destillirte Flüssigkeit hat einen deutlichen Geruch nach Ameisensäure, und wenn sie mit Quecksilberoxyd erhitzt wurde, erfolgte Auf-

*) Siehe Gmelin's Handbuch II. 125. 3. Aufl.

brausen, und ein weisser glimmerartiger Absatz bildete sich nach der Abkühlung; das untersuchte Salz war daher vornehmlich ameisensaures Quecksilberoxyd. Wäre es ganz essigsaures Quecksilberoxyd gewesen, so würde die aus demselben erhaltene Säure das Quecksilberoxyd blos aufgelöst haben.

Aus allen diesen Betrachtungen ist es einleuchtend, dass es keine Gründe giebt anzunehmen, dass die Lampensäure, wenn sie das Quecksilber- oder Silbersalz reducirt, in Essigsäure verwandelt werde.

III. Der letzte Punct betrifft das Atomgewicht dieser Säure.

Die Bemerkungen, die ich darüber mache, werden vielleicht denen überflüssig erscheinen, welche der Meinung sind, es sei schon durch hinlänglich entscheidende Charaktere nachgewiesen worden, dass die Lampensäure aus bekannten Säuren bestehe. Die anscheinende Verwirrung in Betreff dieses Gegenstandes ist aus den in der flüssigen Säure enthaltenen fremdartigen Substanzen entstanden, welche das erhaltene Resultat trüben, wie aus Folgendem gehörig einleuchten wird. Ich stellte eine Analyse mit lampensaurem Baryt an und erhielt Anfangs einerlei Resultate mit Daniell. Das Salz wurde dadurch bereitet, dass Lampensäure, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, ein- oder zweimal in Wasser aufgelöst und bis zur Trockne abgedampft wurde. Bei jeder Abdampfung stiegen stechende Dämpfe auf und es blieb eine bräunliche und zum Theil krystallisirte Masse. Diese wurde darauf gepulvert und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. 6,8 Gran des auf diese Weise bereiteten Salzes wurden in Wasser aufgelöst und durch schwefelsaures Natron gefällt. Der schwefelsaure Baryt wog nach dem Glühen 6,25 Gran, die 4,1017 Baryt äquivalent sind. Diese Ergebnisse würden als Bestandtheile des Salzes geben:

Säure	2,6983	39,68
Baryt	4,1017	60,32
	6,8000	100,00

und 629,4 als Atomgewicht der Lampensäure, während das der Essigsäure 643,19 und das der Ameisensäure 465,35 ist; aber das braune Aussehen des Salzes zeigte hinlänglich, dass es sich nicht im Zustande der Reinheit befand; indem die Unrein-

heit vermuthlich die Wirkung hatte, das Atomgewicht der Säure zu vermehren. Dem zufolge war es leicht, von ihm eine Menge harziger Substanz auszuscheiden, ohne seine Natur zu verändern. Eine Menge von dem Salze wurde drei Viertelstunden bei einer Temperatur von 300° bis 320° Fahr. auf dem Sandbade gelassen. Durch diese Behandlung wurde es dunkelbraun, und als es nach der Erkaltung in Wasser aufgelöst wurde, setzte sich viel dunkelbraune harzige Substanz ab. Die Auflösung färbte sich nach ihrer Absonderung von dieser Substanz immer noch, wurde bis zur Trockne abgedampft und die Masse wieder bei einer ähnlichen Temperatur mehrere Stunden stehen gelassen. Bei nochmaliger Auflösung im Wasser wurde noch mehr harzige Substanz abgeschieden, und nach nochmaliger Abdampfung war die Masse immer noch braun. Sie wurde darauf einige Zeit in Alkohol digerirt, um noch mehr harzige Substanz abzuscheiden; da aber der Alkohol ein wenig von dem Salze selbst aufgelöst und keine dunkle Farbe erhalten hatte, so wurde er bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand zu der ursprünglichen Masse des Salzes zurückgebracht. Das Ganze wurde wieder in Wasser aufgelöst, durch Filtriren von Neuem von einer Menge harziger Substanz befreit, welche sich bei Anwendung von Hitze absonderte, und endlich bis zur Trockne abgedampft. Das auf diese Weise erhaltene Salz, welches immer noch eine braune Farbe hatte, wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. 12,34 Gran des auf diese Weise getrockneten Salzes gaben 11,78 Gran schwefelsauren Baryt, welches folgende Zusammensetzung des Salzes geben würde, und zwar:

Säure	4,609	37,36
Baryt	7,731	62,64
	12,340	100,00

und das Atomgewicht der Lampensäure zu 570,7. So wurde durch Abscheidung dieser verschiedenen Theile von harziger Substanz das scheinbare Atomgewicht der Säure von 629,4 auf 570,7 reducirt. Offenbar war aber das Salz immer noch unrein, sowohl wegen seiner eignen braunen Farbe als auch der vom schwefelsauren Baryt abgesonderten Flüssigkeit, und es würde eine häufige Wiederholung des dazu nöthigen Verfahrens erforderlich gewesen sein, sich dem

wahren Verbindungsverhältnisse der Säure zu nähern. Die Umstände erforderten diess jedoch nicht, da es hinreichte zu zeigen, dass das Atomgewicht nicht dasselbe sei, auch nicht beinahe dasselbe, wie das der Essigsäure; denn es konnte dann noch wenig Zweifel übrig bleiben, dass das wirkliche Verbindungsverhältniss dasjenige wäre, welches der Mischung bekannter Säuren angehört, aus denen die Lampensäure besteht, wovon man sich durch ihre gewöhnlichen Reactionen überzeugt zu haben glaubt.

Es wurde mit aller Sorgfalt zu bestätigen gesucht, dass die Behandlung nicht die Natur des analysirten Barytsalzes verändert habe. Das bei der letztern Analyse erhaltene Natronsalz, das die Säure enthielt, welche zuvor mit Baryt verbunden worden war, reducirte immer noch salpetersaures Quecksilberoxydul unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure bei Anwendung von Hitze, und bei einer Untersuchung der harzigen Substanz, welche abgeschieden worden war, ergab es sich als gewiss, dass nicht mehr als $^1/_{116}$ des in dem untersuchten Salze enthaltenen Baryts während der mit ihm vorgenommenen Behandlung abgesondert worden war, so dass blos eine sehr geringe Menge des Salzes zersetzt worden wäre, wenn die Spur abgesonderten Baryts nicht etwa vorher in der Unreinigkeit enthalten gewesen ist.

Alle meine Versuche haben zu folgenden Schlüssen geführt:

1) Lampensäure zersetzt die Quecksilber- und Silbersalze und -oxyde unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlensäure, und sie besitzt diese Eigenschaft ihrer eigenen Natur nach, und unabhängig von allen Substanzen von nicht saurer Natur, die sie begleiten mögen.

2) Aus dieser Eigenschaft erhellt, so wie aus dem Aussehen und den Eigenschaften ihrer Salze, dass Lampensäure wesentlich Ameisensäure sei, aber mit einer kleinen Menge Essigsäure gemischt.

In der bereits erwähnten Abhandlung sagt Liebig ferner, dass durch die Wirkung von Kali auf Alkohol eine kleine Menge einer organischen Säure erzeugt werde, deren Salze mit Hülfe der Hitze die Quecksilber- und Silbersalze ohne Aufbrausen reduciren. Ich brauche hier blos zu wiederholen,

was ich zuvor nach einer genauen Untersuchung dieser Säure geäussert hatte, dass sie meinen Versuchen zufolge die Quecksilbersalze mit Aufbrausen reducire, und dass diese Eigenschaft, so wie das Aussehen und die Eigenthümlichkeiten ihrer Salze zeigen, sie sei ihrer Natur nach der Lampensäure ganz analog. Mit andern Worten: sie ist Ameisensäure, vermischt mit ein wenig Essigsäure.

Bei meiner Untersuchung derselben, so wie bei der der Lampensäure, wurde ich früherhin veranlasst, die Menge der in ihr enthaltenen Essigsäure zu hoch anzuschlagen, weil ich annahm, das bei ihrer Erhitzung mit Quecksilberoxyd abgesetzte Salz sei essigsaures Quecksilberoxyd, während ich jetzt nur geringen Zweifel dagegen hege, dass es wirklich grossentheils ameisensaures Quecksilber ist. Da es aus dieser Säure blos in geringer Menge erzeugt wird, so wird es gewöhnlich in einem sehr verdünnten Zustande untersucht, und deswegen entgeht das Erscheinen des Aufbrausens bei der Erhitzung mit den Quecksilbersalzen der Beobachtung.

II.

Ueber die Verschiedenheit der mittelst meines Aethersäure-Apparates aus Alkohol, Schwefeläther u. s. w. gewonnenen Flüssigkeiten.

Von

Dr. R. Böttger. *)

Dass schon lange vor Daniell, bereits in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, die von einigen Chemikern mit dem Namen Lampensäure, von andern Aethersäure oder Aldehydsäure bezeichnete Flüssigkeit entdeckt, aber nicht weiter beachtet wurde, geht unstreitig aus einer Mittheilung J. G. Jugel's hervor, die ich der Merkwürdigkeit wegen hier wörtlich anführen will. **) „Ich liess mir einen hohen kupfernen Kolben machen, welcher unten frei auf dem Tische stehen konnte, als ein Krug oder ander Gefäss. Wo die Weite des Kolbens

*) Aus dessen Beiträgen zur Phys. und Chemie.

**) Vergl. J. G. Jugel's freientdeckte Experimentalchemie, Band I. pag. 92. Leipzig 1766.

ausging, liess ich in einem runden Zirkel sechs bis acht Löcher, als die Erbsen gross, einmachen, damit der Spiritus Luft zu brennen hatte und ich auch durch diese Löcher den Spiritum vini anzünden konnte, oben darauf hatte ich auch einen kupfernen Kolben mit einem langen Schnabel (kostete zusammen fünf Reichsthaler); nun liess ich mein Instrument auf dem Tische stehen (denn es ist am aller bequemsten solches in der Stube zu bereiten), dann legte ich einen oben engen doch sehr grossen gläsernen Recipienten vor, wohl verlutieret, und denselben in ein Scheffgen kaltes Wasser, beschlug auch gleich den Recipienten mit einem nassen Tuche, und zündete dann also meinen Spiritum vini an mit einem Wachslichtlein durch die Löcher; wenn der Spiritus dann ausgebrannt ist, so giesst man von oben mehr hinein und verfährt damit wie zuvor, so erhält man einen sehr zarten und flüchtigen Geist, dem an Flüchtigkeit nichts zu vergleichen ist. Wenn man einen Tropfen davon auf die Erde will fallen lassen, so verschwindet derselbe ehe er nieder kömmt. — Bei dieser Arbeit wurde ich gewahr (fährt Jugel fort), dass drei Personen dazu benöthigt sind, als zwei, die den Helm mit einem nassen Tuche sogleich bedecken und festhalten, und eine Person, so mit Abkühlung des Recipienten zu thun hat. Denn es ist eine wunderliche Arbeit, und wer dieselbe das erstemal vornimmt, dem wird wohl angst und bange dabei werden, denn es fängt, sobald der Spiritus vini brennt, im Kolben entsetzlich an zu trommeln und giebt solche Stösse, dass fast der Kolben nicht zu erhalten ist, und zu gleicher Zeit wird der Kolben und Helm sammt dem Recipienten so heiss, dass sich dieses zuvor niemand vorstellen mag, daher ich versichern kann, dass zu keiner Destillation mehrere Aufmerksamkeit erfordert wird, als eben zu dieser sonderbaren Verrichtung, darum ich solches einem jeden zur Nachricht mit andeuten wollen.“ — Aus dieser einfachen, drolligen und mitunter auch wohl etwas übertriebenen Erzählung scheint doch so viel hervorzugehen, dass Jugel's durch unvollkommene Verbrennung des Alkohols unter Mitwirkung einer glühenden oder erhitzten Metallfläche entstandene Flüssigkeit an die durch glühenden Platinschwamm aus Alkohol und Aether hervorgehende Flüssigkeit, die wie die Jugel'sche Flüssigkeit gewiss nicht ganz aldehydfrei sein dürfte,

erinnert. Doch ich will nun zu der nähern Beschreibung der aus absolutem Alkohol, aus Schwefeläther, Salpeteräther und Essigäther mittelst meines Aethersäure-Apparats gewonnenen Flüssigkeiten übergehen und, der Kürze wegen, die aus Schwefeläther gewonnene Schwefeläthersäure, die aus Salpeteräther erhaltene Salpeteräthersäure und die aus Essigäther resultirende Essigäthersäure nennen.

A. Die aus absolutem Alkohol mittelst des Aethersäure-Apparats gewonnene Flüssigkeit.

Der von mir angewandte Alkohol hatte ein specifisches Gewicht von = 0,793 und die daraus gewonnene Flüssigkeit = 0,984. Sie war wasserhell, roch nicht unangenehm, ihr Geruch erinnerte einigermaassen an überaus schwachen Weingeist, sie reagirte und schmeckte weder sauer noch alkalisch. Mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit hindurch gekocht, färbte sich die Flüssigkeit nicht im Mindesten. Silberoxydnitrat brachte in der Flüssigkeit, selbst wenn sie damit gekocht wurde, keine Trübung oder Färbung hervor. Quecksilberoxyd mit ihr gekocht und das Filtrat auf Schwefelwasserstoff-Ammoniak geprüft, verhielt sich indifferent. Mit Chlorgoldsolution in der Hitze behandelt, fand keine Reduction des Goldes statt. Sie liess sich nicht entzünden, selbst wenn sie zuvor stark erhitzt und ihr dann ein brennender Fidibus genähert wurde. Sie bestand grösstentheils aus Wasser, in dem eine Spur Weingeist gelöst war; denn versetzte ich sie mit einem Ueberschuss von trocknem kohlensaurem Kali, so bildete sich oben auf eine geringe Schicht Weingeist, der sich sehr leicht mit einem genäherten Fidibus anzünden liess. Da sie überdiess mit keiner Base irgend eine salzähnliche Verbindung einzugehen vermag, so verdient sie auch den ihr bis jetzt beigelegten Namen einer Säure keineswegs. Ein ganz anderes Resultat würde man aber erhalten, wenn man sich zur unvollkommenen Verbrennung oder Oxydirung, statt des Platinasbestlämpchens oder des Platinschwammes, des Platinschwarzes bedienen wollte; hier tritt, wie schon längst auch bereits von Andern bemerkt wurde, eine wirkliche Säuerung ein, jedoch ist das saure Product wiederum ganz anderer Art als das, welches man mittelst meines Aethersäure-Apparats aus Schwefeläther, Essigäther und Salpeteräther erhält, was sich, ohne seine Zuflucht zu Rea-

gentien nehmen zu müssen, schon aus dem Geruche ganz deutlich zu erkennen giebt.

B. Schwefeläthersäure.

Die aus Schwefeläther von = 0,7251 spec. Gew. gewonnene Flüssigkeit zeigt ein spec. Gew. von = 1,027. *) Sie erscheint wasserhell, reagirt stark sauer, besitzt einen äusserst stechenden Geruch, greift, besonders etwas erwärmt, die Geruchsnerven und die Augen heftig an. Silberoxydnitrat und Chlorgoldsolution bewirken darin keine Trübung, einige Zeit jedoch damit gekocht, wird sowohl Silber als Gold metallisch reducirt; nimmt man das Sieden in einem Probirgläschen vor, so erscheint, besonders bei der Behandlung mit Chlorgold, die ganze Innenseite des Gläschens mit einer blanken Metalldecke belegt. Mit Chlorplatinsolution gekocht, bemerkt man nur an wenigen Stellen der Innenseite des Gläschens eine Reduction des Platins, die aber fast augenblicklich eintritt, wenn man gleichzeitig beim Erhitzen einige wenige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzufügt, alles Platin wird dann in Gestalt von Platinschwarz ausgeschieden. Quecksilberoxyd wird von der Schwefeläthersäure in der Hitze vollständig aufgelöst und, falls das Oxyd im Ueberschuss angewandt wurde, in einen schneeweissen dickflockigen Körper verwandelt, der mit dem essigsauren Quecksilberoxydul dem Aeussern nach viel Aehnlichkeit hat. Bei mittlerer Temperatur mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird die Schwefeläthersäure weder getrübt noch gefärbt, erhitzt man aber das Gemisch, so färbt es sich dunkelgelb, ohne dass eine wirkliche Verkohlung eintritt. Die beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweichenden Dämpfe riechen höchst penetrant, erinnern stark an concentrirte Ameisensäure und greifen die Geruchsnerven und die Augen heftig an. Kocht man die Säure mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich viel Calomel von schneeweisser Farbe und eine Spur metallischen Quecksilbers aus, giesst man hierauf etwas Jodkaliumlösung hinzu, so entsteht Quecksilberjodid, das durch einen grössern Zusatz von Jodkalium wiederum zu einer klaren Flüssigkeit von schön gelber Farbe aufgelöst wird, was, wie wir

*) Daniell's Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. von = 1,015.

sogleich sehen werden, bei einer ähnlichen Behandlung der Salpeteräthersäure nicht eintritt. Einfach und doppelt kohlensaures Natron wird durch die Säure unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure zerlegt.

C. Salpeteräthersäure.

Der zu meinen Versuchen angewandte Salpeteräther war frisch bereitet worden, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und über Chlorcalcium rectificirt. Er war völlig säurefrei und hatte bei + 17° R. ein specifisches Gewicht von = 0,877, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit. Bei Darstellung der Salpeteräthersäure aus dem Salpeteräther gebrauche man ja die Vorsicht, den verplatinten Asbestdocht nicht zu sehr auszuspreizen, indem sich der Salpeteräther ungemein leicht an den rothglühenden Asbestfäden flammend entzündet, was übrigens bei den andern Aetherarten nicht so leicht der Fall ist. Die Salpeteräthersäure erscheint wasserhell, riecht ähnlich der Schwefeläthersäure, erinnert jedoch noch an den Geruch von Salpeteräther. Bei Gewinnung derselben sieht man gewöhnlich an den Innenwänden des gläsernen Helms eine geringe Menge einer gelblich-weiss aussehenden harzähnlichen Masse entstehen, die auch bereits von Daniell wahrgenommen wurde. Die Salpeteräthersäure reagirt stark sauer. Mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen versetzt und erhitzt, nimmt sie eine blassgelbliche, nicht so dunkle Farbe, wie diess unter denselben Umständen bei der Schwefeläthersäure der Fall ist, an. Mit Chlorgoldsolution in einem Probirgläschen gekocht, überzieht sich die Innenseite des Gläschens nicht mit einer Goldhaut, alles Gold wird jedoch im höchst fein zertheilten Zustande metallisch ausgeschieden. Mit wässeriger Chlorplatinlösung gekocht, findet keine Reduction des Platins statt; setzt man aber einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und fährt fort das Gemenge zu erhitzen, so scheidet sich etwas Platinsalmiak aus, ohne dass jedoch, selbst nach lange anhaltendem Sieden, Platin reducirt würde. Mit Quecksilberoxyd anhaltend gekocht, wird der grösste Theil des Oxyds zu metallischem Quecksilber, welches sich zum Theil in Gestalt eines zarten grauen Häutchens auf der Oberfläche der Flüssigkeit, zum Theil in Gestalt grauer, überaus fein zertheilter Kü-

gelchen zu erkennen giebt, reducirt, ein anderer Theil des Oxyds wird aber zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelquecksilber, von Jodkaliumlösung einfach Jodquecksilber von schön gelber Farbe abgeschieden wird. Wir finden sonach bei dieser Säure ein ganz anderes Verhalten als bei der Schwefeläthersäure. Mit Silberoxydnitratlösung gekocht, wird alles Silber metallisch ausgeschieden. Dieselbe Behandlung mit Quecksilberchloridlösung bewirkt eine Ausscheidung von sehr viel Quecksilberchlorür und etwas metallischem Quecksilber; schüttet man, nachdem diese Ausscheidung erfolgt, zu der warmen Flüssigkeit Jodkaliumlösung, so entsteht rothes Jodquecksilber, welches durch einen grössern Zusatz von Jodkalium wiederum aufgelöst wird, aber nicht zu einer gelben, sondern zu einer farblosen Flüssigkeit. Obwohl, wie oben angeführt wurde, die Salpeteräthersäure stark sauer reagirt, so bewirkt doch ein Zusatz von kohlensaurer, ja selbst von doppeltkohlensaurer Natronlösung nicht das mindeste Aufbrausen, kein Entweichen von Kohlensäure, auch nicht, wenn man das Gemisch ganz schwach erwärmt.

D. Essigäthersäure.

Sie ward aus säurefreiem Essigäther, der ein specifisches Gewicht von 0,876 zeigte, gewonnen. Ihr specifisches Gewicht = 0,992, sie erscheint wasserhell, riecht nicht unangenehm und durchaus nicht so penetrant wie die zwei vorerwähnten Säuren, ihr Geruch erinnert stark an Essigäther, sie röthet das Lackmuspapier, bleibt beim Kochen mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure vollkommen wasserhell, bewirkt in der Siedhitze keine Ausscheidung von Gold aus einer Chlorgoldsolution und verhält sich indifferent gegen Kalkwasser und essigsaures Bleioxyd. Mit Platinchloridlösung anhaltend gekocht, findet keine Reduction des Platins statt, ja, fügt man zu der noch heissen Flüssigkeit einige Tropfen oder einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so erzeugt sich in beiden Fällen nicht einmal ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak, wie diess doch bei gleicher Behandlung mit der Salpeteräthersäure der Fall ist. Mit Quecksilberoxyd gekocht, findet nicht eine Spur von Reduction statt, aus der abfiltrirten

Flüssigkeit wird jedoch durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelquecksilber gefällt. Durch salpetersaure Silberoxydlösung entsteht in der Säure augenblicklich eine starke weisse Trübung und nach einiger Zeit ein graulich-weisser flockiger Niederschlag, der noch schneller hervortritt, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Dieser Niederschlag wird von Ammoniakflüssigkeit leicht aufgelöst. Kocht man die Säure mit Quecksilberchloridlösung, so wird weder Calomel noch metallisches Quecksilber ausgeschieden, die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Beim Vermischen mit doppeltkohlensaurem Natron bewirkt die Säure kein Entweichen der Kohlensäure, selbst wenn man das Gemenge schwach erwärmt.

Schon aus diesen wenigen Versuchen lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit eine gänzliche Verschiedenheit der sogenannten Aethersäuren erschliessen, ich werde jedoch, um hierin Gewissheit zu erlangen, späterhin erst noch vergleichende Versuche mit den aus diesen Säuren gewonnenen Salzen anstellen und die Resultate demnächst mitzutheilen nicht verfehlen.

Metalle.

I.

Ueber die Wirkung der Chromsäure auf Silber und ihre Verbindungen mit dem Oxyde dieses Metalls.

Von

R. Warington.

(Aus The Lond. and Edinb. Philos. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 489.)

Wird flüssige Schwefelsäure zu einer Auflösung des doppeltchromsauren Kali's hinzugesetzt und eine Silberplatte darin eingetaucht, oder werden die vermischten Auflösungen in eine silberne Schale gegossen, so findet sogleich eine chemische Wirkung statt und die ganze Oberfläche des Metalls wird mit einem scharlachrothen Niederschlage bedeckt, der in sehr kurzer Zeit eine krystallinische Structur und eine dunkelcarmoisinrothe Farbe annimmt. Dieses Salz ist doppeltchromsaures Silber, wie später durch eine Analyse in dieser Abhandlung bewiesen wird. Der Niederschlag muss von Zeit zu Zeit entfernt werden, um die Fortschritte der Wirkung zu erleichtern, da er sonst einen Ueberzug über die Oberfläche des Silbers bilden und die Säure hindern würde, mit ihrer vollen Kraft zu wirken. Während dieser Operation wird die Farbe der überstehenden Flüssigkeit viel dunkler, bis sich die orangerothe Farbe der ursprünglichen Auflösung in eine dunkle Mahagonifarbe verwandelt hat, worauf sie allmählig in ein dunkles Grün übergeht. Diese Auflösung giebt vermittelst Abdampfung ein oder zwei Salze, die später beschrieben werden sollen, und eine reichliche Menge sehr schöner octaëdrischer Krystalle von dem doppelten schwefelsauren Chromoxydul und Kali oder Chrom-Alaun.

Bei Erklärung dieser Erscheinungen muss es aus der Natur sowohl der dabei gebrauchten Materialien als der aus ihrer Wirkung entspringenden Zusammensetzungen einleuchten,

dass das Silber sich habe oxydiren müssen (da diess nothwendig ist, ehe zwischen ihm und der Chromsäure eine Verbindung statt-finden kann), und zwar auf Kosten der Chromsäure des doppelt-chromsauren Kali's, und dass daher die Chromsäure in 2 Theile getheilt werden müsse, wovon der erste durch Abgeben des Sauerstoffes an das metallische Silber das Oxyd dieses Metalls bildet, dessen sich sogleich der zweite oder unzersetzte Theil der Chromsäure bemächtigt und das carmoisinrothe krystallini-sche Salz oder doppeltchromsaure Silber erzeugt, während zu-gleich die desoxydirte Chromsäure oder das Chromoxydul des ersten Theils mit der Schwefelsäure und dem Kali des dop-peltchromsauren Kali's in Verbindung tritt, um den Chrom-Alaun zu bilden. Die Schwefelsäure nimmt jedoch keinen Theil an der Zersetzung, sondern wirkt blos als ein nothwendiges Agens, um stärkere Verwandtschaften zu veranlassen und sich mit dem Chromoxydul und dem Kali zu verbinden, sobald sie aus ihren Verbindungen frei werden.

Soll dieser Versuch vollkommen gelingen, so muss man Sorge dafür tragen, dass die dazu gebrauchte silberne Platte oder Schale rein und frei von jedem Ueberzuge von Schwefel-silber oder Chlorsilber ist. Ich habe gewöhnlich seine Ober-fläche mit ein wenig feinem Schmirgel gerieben, es sodann mit einer Ammoniakauflösung gewaschen, ehe ich es mit der ge-mischten Auflösung in Berührung brachte, und fand dann im-mer, dass die Wirkung sogleich begann. Die Mengen, bei denen sich die vollständigsten Resultate zu ergeben scheinen, sind ein Atom doppeltchromsaures Kali oder ungefähr 150 Gran, in Wasser aufgelöst, und drei oder vier Atome flüssige Schwe-felsäure, oder von 150 bis 200 Gewichtsgran, die 76 bis 102 Maassgranen gleich sind.

Das doppeltchromsaure Silber krystallisirt in rhomboëdrischen Platten, bei denen häufig zwei der einander entgegengesetzten Winkel abgestumpft sind; es reagirt sauer, ist im Wasser et-was löslich und giebt eine dunkle bernsteingelbe Auflösung, welche bei freiwilliger Abdampfung sehr dunkelbraune Krystalle absetzt. Jedoch erschienen diese im durchfallenden Lichte car-moisin und gaben, in einem Mörser zerrieben, ein carmoisin-rothes Pulver.

Das doppeltchromsaure Silber bildet sich auch allemal,

wenn ein saures Silbersalz vermittelst doppeltchromsauren Kali's gefällt wird, und zuweilen selbst vermittelst des neutralen chromsauren Salzes, wie es der Fall mit dem schwefelsauren Silber ist; und obgleich in vielen der besten Werke über Chemie erwähnt wird, dass ein krystallinischer Niederschlag von chromsaurem Silber zuweilen erhalten werde, so wird doch in keinem derselben die Zusammensetzung oder ein Unterschied in der Zusammensetzung von dem braunrothen Präcipitat des chromsauren Silbers, wie er gewöhnlich vorkommt, angedeutet. Indem ich diese Behauptung aufstelle, sollte ich jedoch Berthier's Traité des Essais par la voie sèche und auch eine kurze Abhandlung von Teschemacher in the Phil. Mag. and Annals, N. S. vol. I. p. 345 ausnehmen.

20 Gran doppeltchromsaures Silber, das nach dem in dem ersten Theile dieser Abhandlung angegebenen Verfahren erhalten und fein gepulvert worden war, wurden in sehr verdünnter Hydrochlorsäure gekocht. Diese fällte Chlorsilber, das nach dem Waschen, Trocknen und Glühen 13,1 Gr. gab, die 10,5 Gr. Silberoxyd äquivalent sind.

Zu der filtrirten Auflösung wurde eine kleine Menge Alkohol hinzugesetzt und das Ganze gekocht, bis eine vollkommene Desoxydation der Chromsäure stattgefunden hatte; darauf wurde der Alkohol abgedampft und das Chromoxydul vermittelst einer Auflösung von ätzendem, in geringem Ueberschusse hinzugesetztem Ammoniak gefällt. Diess, nach vorgenommener Waschung, Trocknung und Erhitzung bis zur völligen Rothglühhitze, wog 7,2 Gr., welche 9,36 Gr. Chromsäure äquivalent sind. Wir haben daher für die Zusammensetzung dieses Salzes folgende Zahlen, die so genau, als wir nur erwarten können, mit der theoretischen Zusammensetzung des doppeltchromsauren Silbers übereinstimmen:

	Gefunden:	Berechnet:	Atome:	Atomgewicht:
Chromsäure	9,36	9,455	2	104
Silberoxyd	10,59	10,545	1	116
	19,95	20,000		220.

Wird das obige Salz in destillirtem Wasser gekocht, so löst sich ein Theil davon auf und sondert sich in schönen glimmerartigen Krystallen von einer carmoisinrothen Farbe ab, so wie sich die Auflösung abkühlt, während zugleich ein anderer

Theil des Salzes sich in Chromsäure und in ein sehr dunkelgrünes krystallinisches chromsaures Silber zerlegt, das jedoch im durchfallenden Lichte carmoisinroth erscheint und beim Zerreiben ein an Farbe dem gefällten chromsauren Silber ähnliches Pulver giebt. Dieses, gehörig gewaschen und getrocknet, wurde ganz auf dieselbe Weise wie das doppeltchromsaure Silber analysirt (wie diess auch bei den beiden zunächst erwähnten Salzen der Fall war) und gab von 2,1 Gr.:

	Gefunden:	Berechnet:	Atome:	Atomgewicht:
Chromsäure	0,646	0,65	1	52
Silberoxyd	1,440	1,45	1	116
	2,086	2,10		168.

Das gefällte chromsaure Silber, durch Hinzusetzen einer Auflösung des gelben chromsauren Kali's zu salpetersaurem Silbersalze erhalten, gab gerade dieselben Resultate.

Das doppeltchromsaure Silber ist leicht löslich in Ammoniak und giebt eine helle blassgelbe Auflösung, die, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, ein dunkelgrünes Häutchen oder eine Kruste auf ihrer Oberfläche bildet, von metallischem Glanze ist und im durchfallenden Lichte eine schöne Weinfarbe zeigt, jedoch dieselbe Art rothbraunes Pulver beim Zerreiben giebt und genau die Zusammensetzung der zwei vorigen Salze besitzt. Nach Absonderung dieser grünen Kruste bilden sich Krystalle von chromsaurem Silber und Ammoniak von blassgelber Farbe (dieses Salz hat Professor Mitscherlich sorgfältig untersucht), und zuletzt sondert sich doppeltchromsaures oder chromsaures Ammoniak ab.

Will man doppeltchromsaures Silber und Ammoniak erhalten, so muss man Sorge tragen, die Luft abzusperren, da die Flüchtigkeit des Ammoniaks sonst den beabsichtigten Zweck vereitelt. Ich fand, dass, wenn es in einen luftverdünnten Raum über ungelöschten Kalk gebracht wurde, eine Atmosphäre von Ammoniak sich um die Auflösung bildet, während zugleich der Kalk nach und nach den Wasserdampf absorbirt.

In einer künftigen Abhandlung hoffe ich nicht nur die Wirkung der Chromsäure auf einige von den andern metallischen Körpern zu betrachten, sondern auch eine Untersuchung über eine Varietät doppelter chromsaurer Salze vorzutragen, die sich während dieser Wirkung bilden.

II.

Ueber die Auflöslichkeit der arsenigen Säure.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 69. November 1837. S. 482.)

Taylor hat zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand angestellt, deren umständlicher Darlegung er die hauptsächlichsten Resultate vorausgeschickt hat, die andere Chemiker erhielten. Wir theilen hier dieselben mit.

Tausend Theile Wasser von mässiger Temperatur lösen von der arsenigen Säure nach

Despretz,	La Grange,	Buchholz,	Guibourt,
1/20	1/20	1/50	1/80

Hahnemann,	Spielmann,	Ure,	Klaproth,	Fischer
1/90	1/96	1/333	1/400	1/1200

ihres Gewichtes auf.

Die Resultate bei einigen dieser Versuche wurden wahrscheinlich durch Kochen der arsenigen Säure mit Wasser, Abkühlung der Auflösung und Bestimmung des Arsenikgehaltes erhalten, während die Resultate bei andern wahrscheinlich aus dem Digeriren des Arseniks mit kaltem Wasser abgeleitet wurden. Vielleicht können wir auf diese Weise den ungeheuren Unterschied zwischen den Angaben von Despretz und Fischer vereinigen, indem nämlich der Erstere eine sechzigmal so grosse Auflöslichkeit des Arseniks annimmt als der Letztere.

Tausend Theile kochenden Wassers lösen von der arsenigen Säure nach

Guibourt,	Buchholz,	Klaproth,	Ure,	La Grange,
1/8	1/12	1/13	1/14	1/15

de la Métherie,	Vogel,	Beaumé,	Navier,	Nasse
1/24	1/60	1/64	1/80	1/200

ihres Gewichtes auf.

Die Unterschiede in dieser Tabelle können vielleicht dadurch erklärt werden, dass man annimmt, es sei vielleicht die Temperatur von 212° verschieden lange angewendet worden, wie auch daraus, dass Proben arseniger Säure, die wahrscheinlich hinsichtlich des Grades ihrer Reinheit beträchtlich von einander abwichen, angewendet worden sein mögen.

Als ich diese sehr verschiedenen Resultate in Absicht auf die Auflöslichkeit des Arseniks bemerkte, welche Männer von so anerkannten Verdiensten als Chemiker erhalten hatten, wurde ich dadurch zuerst veranlasst, mich davon zu überzeugen, welche Angabe sich durch Versuche bestätige.

Was das specifische Gewicht betrifft, so fand ich, dass das einer Masse arseniger Säure, welche vier Jahr aufbewahrt und undurchsichtig war, — wobei sie im Bruche eine etwas krystallinische Structur darbot, — 3,529 betrug. Als ich mir eine frisch bereitete Probe verschafft hatte, die vollkommen durchsichtig, aber von einer etwas gelblichen Farbe war, fand ich deren specifisches Gewicht 3,798.

Ich bemerke hierbei, dass arsenige Säure im Wasser, in Oelen und im Alkohol auflöslich ist. Wasser ist das gewöhnlichste Auflösungsmittel und ich werde daher von der Auflöslichkeit derselben in diesem Auflösungsmittel zuerst sprechen. Das bei den unten erwähnten Versuchen gebrauchte Wasser war gewöhnliches Themsenwasser, jedoch filtrirt. Es enthält verhältnissmässig wenig fremde Substanzen. Ein bestimmtes Maas dieses Wassers wog 752,7 Gr., während dasselbe Maas frisch destillirten Wassers 752 Gr. wog. Sein specifisches Gewicht ist daher 1,00093. Destillirtes Wasser wurde bei diesen Versuchen darum nicht gebraucht, weil ich den medicinisch-gerichtlichen Gesichtspunct im Auge hatte und wohl in keinem Falle bei der Vergiftung destillirtes Wasser vom Mörder oder Selbstmörder gebraucht wird. Bei meinen vielen Versuchen konnte ich jedoch nicht den geringsten Unterschied in der auflösenden Kraft des Wassers gegen die arsenige Säure bemerken, es mochte nun destillirtes oder gewöhnliches filtrirtes Flusswasser gebraucht werden.

Versuch 1. Zwanzig Gran undurchsichtige arsenige Säure, fein gepulvert, wurden in ein reines gläsernes Gefäss gebracht, und acht Unzen kochendes Wasser wurden darauf gegossen. Ein Theil des Pulvers trat in kleine Klumpen zusammen, welche in der Flüssigkeit schwammen und selbst nach heftigem Schütteln sich an die Seiten des Gefässes anhängten; während ein anderer Theil zu Boden sank. Das Gefäss blieb zweiundsiebenzig Stunden lang zugedeckt, sein Inhalt wurde häufig geschüttelt, um vollkommene Berührung und Mischung zu be-

wirken. Darauf wurde das Wasser sorgfältig filtrirt und das Filter getrocknet. Das rückständige nicht aufgelöste Pulver wog 10,46 Gr. Es wurden daher

20 — 10,46 = 9,54 Gr. aufgelöst von ℥VIII. oder (500 × 8) 400 Gr. Wasser; und 4000 : 9,54 = 419; wie auch 9,54 : 4 = 2,385 Gr.

Hieraus folgt, dass

1000 Theile Wasser zu 212° auflösten ... 2,385 Theile oder $\frac{1}{419}$.

Versuch 2. Es wurde ein ähnlicher Versuch angestellt, und das rückständige, auf dem Filter erhaltene Pulver wog 9,27 Gr. Es wurden daher

20 — 9,27 = 10,73 aufgelöst von ℥VIII oder (500 × 8) 4000 Gr. Wasser; und 4000 : 10,73 = 372; wie auch 10,73 : 4 = 2,6825 Gr.

Hieraus folgt, dass

1000 Theile Wasser zu 212° auflösten ... 2,6825 Gr. oder $\frac{1}{372}$.

Fünfundzwanzig Gran von jeder dieser Auflösungen wurden filtrirt und dann bei einer niedrigen Temperatur bis zur Trockne abgedampft; und 0,06 Gr. wurden als das mittlere Gewicht des Rückstandes mehrerer nach einander vorgenommener Abdampfungen von Versuch 1 erhalten; und 0,07 als das mittlere Gewicht für Versuch 2. Diese Resultate kommen den oben erhaltenen Mengen so nahe, als man nur erwarten konnte, wenn man bedenkt, dass kein destillirtes Wasser gebraucht wurde.

Die mittlere Zahl der Versuche 1 und 2 ist folgende: 1000 Gr. siedendes Wasser lösen, wenn sie auf 20 Gr. arseniger Säure gegossen und unter häufigem Schütteln darauf stehen und erkalten gelassen werden, 2,53 Gr., oder ungefähr $\frac{1}{395}$ ihres Gewichtes auf.

Versuch 3. Zwei Unzen Wasser wurden eine Stunde lang gelinde gekocht, der durch Verdampfung erlittene Verlust wurde ersetzt und während des Kochens wurde fein gepulverte arsenige Säure, auf einmal nur eine kleine Menge, nach und nach von einer zuvor abgewogenen Menge zugesetzt. Kein Theil wurde zugesetzt, bis der vorher zugesetzte sich aufgelöst hatte. Das Resultat war, dass

1000 Gr. Wasser ($\frac{\Xi}{5}$II) auflösten.... 31,5 Gr. oder $\frac{1}{32}$.

Diese Auflösung wurde zweiundsiebenzig Stunden bei Seite gesetzt und es fand sich nach Verlauf dieser Zeit, dass sie in braunen octaëdrischen Krystallen 14,5 Gr. abgesetzt hatte; und 14,5 = 17 Gr. Hieraus folgt, dass

1000 Gr. Wassen ($\frac{\Xi}{5}$II) aufgelöst hielten, nach völliger Abkühlung, 17 Gr. oder $\frac{1}{58}$.

Fünfundzwanzig Gran von der kalten Auflösung wurden langsam bis zur Trockne abgedampft, und die mittlere Zahl der verschiedenen Abdampfungen gab 0,41 Gr. als Rückstand, was ein wenig unter der oben erhaltenen Menge ist.

Versuch 4. Zwei Unzen Wasser wurden eine Stunde lang stark gekocht, der durch Verdampfung entstehende Verlust ersetzt und es wurde nach und nach arsenige Säure von einer gewogenen Menge, wie zuvor, zugesetzt. Es ergab sich hierbei, dass

1000 Gr. Wasser aufgelöst hatten... 46,3 oder $\frac{1}{21}$.

Aus dieser Auflösung wurden nach zweiundsiebenzig Stunden in Krystallen 21,6 Gr. und 46,3 — 21,6 = 24,7 Gr. abgesetzt.

1000 Gr. Wasser hielten aufgelöst, nach völliger Abkühlung, 24,7 Gr. oder $\frac{1}{40}$.

Fünfundzwanzig Gr. von der kalten Auflösung liessen nach erfolgter Abdampfung 0,55 Gr., etwas weniger als die aus dem Gewichte des nicht aufgelösten Rückstandes abgeleitete Menge.

Versuch 5. Bei diesem Versuche wurden 4 Unzen Wasser eine halbe Stunde lang heftig gekocht, es wurde, wie zuvor, arsenige Säure von einer gewogenen Menge zugesetzt. 89 Gr. wurden aufgelöst. Hieraus ergiebt sich, dass

1090 Gr. Wasser auflösten (89 : 2)... 44,5 Gr. oder ungefähr $\frac{1}{22}$.

Die mittlere Zahl der Versuche 3, 4 und 5 ist folgende:

1000 Gr. kochendes Wasser lösen auf... 40,76 Gr. oder $\frac{1}{24}$.

Die Heftigkeit des Kochens macht hinsichtlich der aufgelösten Menge einen beträchtlichen Unterschied, wie man bei Vergleichung zwischen Versuch 3 und 4 sieht. Heftig kochendes Wasser löst in einer halben Stunde so viel Arsenik auf, als gelinde kochendes Wasser in einer Stunde auflöst.

Wenn alle andern Umstände gleich sind, so macht gewiss die Länge der Zeit, während welcher das Kochen fortgesetzt wird, einen Unterschied in der Menge des aufgenommenen Arseniks aus.

Versuch 6. Arsenige Säure, fein gepulvert, wurde mehrere Stunden lang bis zur Sättigung in zwei besondern Mengen Wasser gekocht. Die Auflösungen wurden nach dem Filtriren bei Seite gesetzt und sechs Monate lang in gut zugestöpselten Flaschen stehen gelassen. Eine sehr reichliche Menge octaëdrischer Krystalle, womit die Flasche inwendig ganz belegt war, hatte sich in beiden abgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurden fünfundzwanzig Gr. der filtrirten Auflösung (A) bis zur Trockne abgedampft, und der feste Rückstand wog 0,7 Gr. Hieraus ergiebt sich, dass

1000 Gr. der Auflösung enthielten $40 \times 0{,}7 = 28$ Gr. oder $\frac{1}{35}$.

Fünfundzwanzig Gr. von (B) liessen als festen Rückstand 0,6 Gr... Woraus folgt, dass

1000 Gr. aufgelöst hielten $40 \times 0{,}6 = 24$ Gr. oder fast $\frac{1}{42}$.

Die mittlere Zahl dieser zwei Versuche ist folgende:

1000 Gr. einer gesättigten Auflösung, nachdem sie 6 Monate gestanden hatten, hielten aufgelöst 26 Gr. oder $\frac{1}{38}$.

Indem ich diese Bemerkungen über die Auflöslichkeit des Arseniks im kochenden Wasser schliesse, füge ich noch die Resultate einiger Versuche mit frisch bereiteter oder durchsichtiger arseniger Säure hinzu; und ich wünsche diess um so mehr zu thun, da Guibourt's Angaben, dass die durchsichtige Säure nicht so löslich sei als die undurchsichtige, durch dieselben nicht bestätigt werden. Von dem Gesichtspuncte der gerichtlichen Medicin aus betrachtet, ist die Untersuchung über die Verschiedenheit der Auflöslichkeit dieser beiden Varietäten arseniger Säure vielleicht nicht sehr wichtig, da das reine durchsichtige Arsenik nur mit Schwierigkeit erhalten werden kann und von den Droguisten selten verkauft wird.

Versuch 7. Eine völlig durchsichtige und frisch bereitete Masse arseniger Säure wurde fein gepulvert, eine abgewogene Menge Pulver nach und nach zu zwei Unzen Wasser hinzugesetzt und eine Stunde lang heftig gekocht, wobei der

durch die Verdampfung entstehende Verlust immer ersetzt wurde. Sechsundvierzig Gr. wurden aufgelöst.

1000 Gr. Wasser lösten auf... 46 Gr. oder fast $\frac{1}{21}$.

Aus dieser Auflösung wurden nach 48 Stunden in Krystallen abgesetzt 27,3 Gr. und 46 — 27,3 = 18,7.

1000 Gr. Wasser hielten aufgelöst, nach völliger Erkaltung... 18,7 Gr. oder $\frac{1}{53}$.

Versuch 8. Bei diesem Versuche wurden vier Unzen Wasser eine Stunde lang gekocht und gepulvertes durchsichtiges Arsenik nach und nach hinzugesetzt. Es wurden 95,1 Gr. aufgelöst. Hieraus folgt, dass

1000 Gr. Wasser auflösten (95,1 : 2)... 47,55 oder $\frac{1}{21}$.

Aus dieser Auflösung wurden nach 48 Stunden in Krystallen 68,3 Gr. abgesetzt. Hieraus ergiebt sich 95,1 — 68,3 = 26,8 : 2 = 13,4 Gr.

1000 Gr. Wasser hielten aufgelöst, nach völliger Erkaltung, 13,4 Gr. oder $\frac{1}{71}$.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass diese zwei Varietäten des Arseniks gewiss nicht immer hinsichtlich des Grades ihrer Auflöslichkeit verschieden sind, wie Guibourt es vermuthete und wie in vielen chemischen Schriften und in Werken der gerichtlichen Medicin nach seinem Vorgange angegeben wird. Die aufgelöste Menge beider Varietäten, wenn die Auflösung unter ähnlichen Umständen erfolgt, kann, diesen Versuchen zufolge, für alle praktischen Zwecke als gleich betrachtet werden.

Bei Vergiftungen kommt es zuweilen vor, dass kaltes oder mässig warmes Wasser als Auflösungsmittel für dieses Gift gebraucht wird, und man erwartet ein Gutachten, worin der Grad seiner auflösenden Kraft angegeben wird. Diese Rücksicht veranlasste den Verfasser, noch folgende Versuche anzustellen und hier beizufügen.

Versuch 9. Acht Unzen mässig warmes Wasser wurden auf zwanzig Gr. gepulvertes undurchsichtiges Arsenik in ein reines gläsernes Gefäss gegossen. Das Pulver sammelte sich sogleich in Klümpchen, die zum Theil obenauf schwammen, zum Theil auf dem Boden des Gefässes blieben. Ein kleines Häutchen von Pulver bildete sich vermöge der Zurückstossung auf der Oberfläche des Wassers. Das Gefäss wurde zuge-

deckt und nach vorherigem Umschütteln 72 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filter mit Sorgfalt getrocknet. Das zurückbleibende, nicht aufgelöste Pulver wog 16 Gr. Und 20 — 16 = 4. Hieraus ergiebt sich, dass

1000 Gr. Wasser ($\frac{\pi}{3}$II) auflösten... 1 Gr. oder $\frac{1}{1000}$.

Fünfundzwanzig Gr. von der filtrirten Flüssigkeit liessen nach erfolgter Abdampfung zurück 0,3; was der oben aus dem nicht aufgelösten Rückstande bestimmten Menge fast gleich kommt.

Versuch 10. Es wurde ein anderer Versuch angestellt, der sich von dem vorhergehenden blos durch den Umstand unterschied, dass das Gefäss häufig geschüttelt worden war. Das auf dem Filter zurückgebliebene nicht aufgelöste Pulver wog nach dem Trocknen 11,5 Gr. und 20 — 11,5 = 8,5 Gr. Hieraus folgt, dass

1000 Gr. Wasser ($\frac{\pi}{3}$II) auflösten... 8,5 : 4 = 2,125 oder $\frac{1}{470}$.

Fünfundzwanzig Gr. der filtrirten Auflösung wurden abgedampft und liessen nicht ganz 0,06 Gr. zurück, was eine etwas grössere Menge war als die oben abgeleitete.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass fast dieselbe Menge arseniger Säure von heissem Wasser, das man erkalten liess, aufgenommen wird, so wie auch von kaltem Wasser, wenn es auf diese Substanz, als Pulver, gegossen wird, vorausgesetzt, dass das Gefäss mit dem kalten Wasser häufig umgeschüttelt wird. Sie zeigen auch die Nothwendigkeit einer fortgesetzten Anwendung von Hitze, soll sich das Arsenik in einer beträchtlichen Menge auflösen. Es ist eine merkwürdige und bisher noch nicht erklärte Thatsache, dass das Wasser so viel mehr von dem Arsenik zurückhält, nämlich zehn- bis zwanzigmal so viel, wenn man es aus einer kochenden gesättigten Auflösung völlig erkalten lässt, als es bei gewöhnlichen Temperaturen ohne Hitze aufnimmt. Es scheint anzuzeigen, dass Hitze eine auf die Dauer kräftige Verwandtschaft zwischen den Theilchen der arsenigen Säure und des Wassers erregen müsse, die vorher nicht bestand.

Bemerkung. Es bleibt noch übrig zu erklären, warum

1000 Gr. einer gesättigten und kalten Auflösung, wie bei Versuch 6, 26 Gr. arseniger Säure enthielt, während bei Versuch 7 es scheint, dass eine gleiche Menge von gleichfalls gesättigter und kalter Auflösung blos 18,7 Gr. enthielt.

III.

Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Iridiumamalgam.

R. Böttger hat seine in diesem Journale Bd. I. 302 und Bd. III. 278 mitgetheilten Versuche über Darstellung verschiedener Amalgame fortgesetzt. Er führt darüber in seinen Beiträgen zur Physik und Chemie u. a. Folgendes an:

Nickel-, Kobalt- und Manganamalgam.

Früherhin gelang mir die Darstellung dieser Amalgame nicht, weil ich wahrscheinlich die dazu am besten sich eignenden Metallsalze übersehen und nicht in Anwendung gebracht hatte. Neuerdings habe ich gefunden, dass sich zur Darstellung der verschiedenen Amalgame mittelst Natriumamalgams vorzugsweise die Chloride oder Chormetalle eignen, was auch vorauszusehen war, da das Chlor in den Chloriden und das Natrium im Natriumamalgame, indem sie starke elektrische Gegensätze bilden oder in der elektrischen Spannungsreihe weit aus einander stehen, im Momente des Freiwerdense ein weit grösseres Verlangen zeigen, sich mit einander zu verbinden, als bei Anwendung eines Salzes die freiwerdende Säure mit dem sich bildenden Natriumoxyde.

Ueberschüttet man Natriumamalgam mit einer vollkommen gesättigten Chlornickellösung, so entsteht augenblicklich eine heftige Wasserstoffgasentwicklung, die Masse erwärmt sich bedeutend und es scheidet sich eine so grosse Menge Nickeloxydulhydrat von apfelgrüner Farbe aus, dass die ganze Flüssigkeit in kurzer Zeit dickflüssig wird. Sobald die Gasentwicklung aufhört, ist das Nickelamalgam gebildet. Seine Consistenz ist kaum von der des gewöhnlichen käuflichen Quecksilbers zu unterscheiden, es folgt in diesem Zustande nicht dem Magnete, erhitzt man es aber auf einem Porcellanschälchen an freier Luft, so überzieht es sich stellenweis nach und nach mit einer dünnen schwärzlichen Haut, wird immer dickflüssiger und

folgt in diesem Zustande, besonders wenn man es in ganz kleine Kügelchen verwandelt, dem Magnete überaus leicht. Treibt man alles Quecksilber ab, so resultirt endlich ein grauschwarzes Pulver, welches gleichfalls vom Magnete begierig angezogen wird und sich als ein Gemenge von Nickel und Nikkelüberoxyd erwies. Ueberschüttet man das dickflüssige Amalgam mit destillirtem Wasser, so sieht man keine Gasentwicklung eintreten, auch nicht, wenn man das Wasser mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt. Im letztern Falle bemerkt man aber sehr deutlich eine Rotation des Amalgamkügelchens und eine Strömung in der Flüssigkeit.

Beim Ueberschütten eines Natriumamalgamkügelchens mit einer sehr concentrirten Lösung schön krystallisirten Chlorkobalts findet gleichfalls Gasentwicklung und eine Abscheidung von Kobaltoxydhydrat statt, so dass die Flüssigkeit zuletzt einer zum Theil violett, zum Theil grün und roth aussehenden breiartigen Masse gleicht. Das vollkommen ausgebildete Kobaltamalgam erscheint etwas dickflüssiger als gewöhnliches Quecksilber, folgt dem Magnete in diesem Zustande nicht, aber sehr leicht, wenn man durch Erhitzung etwas Quecksilber verflüchtigt. Nach fortgesetztem Erhitzen resultirt endlich ein pechschwarzes, etwas zusammenbackendes Stück, das ebenfalls noch vom Magnet heftig angezogen wird und ein Gemenge von Kobalt und Kobaltüberoxyd ist.

Unter den genannten Metallen zeichnet sich besonders das Mangan in so fern aus, als es nächst den Alkalimetallen in ungewöhnlich grosser Menge vom Quecksilber aufgenommen wird. Das Manganamalgam ist überaus dickflüssig, hat eine höckerige und pilzartig aussehende schwärzliche Oberfläche und entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung, wenn man zu einer vollkommen gesättigten Lösung von krystallisirtem Manganchlorür ($Mn\,Cl_2$) Natriumamalgam setzt. Befreit man das Amalgam mittelst Fliesspapiers von der ihm anhängenden Flüssigkeit und erhitzt es auf einem Porcellanschälchen beim Zutritte der Luft, so nimmt es sehr bald eine mit Violett, Gelb und Braun untermischte sehr schöne blaue Farbe an, wird, je mehr Quecksilber sich verflüchtigt, immer dickflüssiger, erscheint zuletzt als ein zäher, steifer Teig und hinterlässt nach Verflüchtigung alles Quecksilbers eine grosse Menge eines schmu-

zig braunen Pulvers, dass sich als ein Gemenge von Oxyd und Oxyduloxyd erwies. Schiebt man die beim Erhitzen unter Zutritt der atmosphärischen Luft entstehende buntgefärbte Decke des Amalgams mittelst eines Glasstäbchens hinweg, während man es fortdauernd der Hitze einer gewöhnlichen Spirituslampe ausgesetzt lässt, so sieht man zuerst eine blassgelbe, dann eine dunkelgelbe, hierauf eine braune, dann violette und zuletzt eine schöne blaue Decke, die viel Aehnlichkeit mit der des blau angelaufenen Stahles hat, entstehen. Ueberschüttet man das wohl ausgebildete Amalgam mit destillirtem Wasser, so zeigen sich nach einiger Zeit auf seiner Oberfläche Gasbläschen, die noch stärker hervortreten, wenn man das Wasser mit etwas Schwefelsäure ansäuert. Berührt man es aber unter der verdünnten Säure mit einem Platindrahte, so tritt eine tumultuarische Wasserstoffgasentwicklung an diesem ein, gerade so wie diess mit dem Zinkamalgame der Fall ist, wenn solches mit Platin in Contact gebracht wird.

Iridiumamalgam.

Beim Zusammenbringen einer sehr concentrirten Lösung von Chlornatriumiridium mit Natriumamalgam entstand augenblicklich eine sehr heftige Wasserstoffgasentwicklung unter beträchtlicher Erhitzung des Ganzen, die Flüssigkeit verlor schnell ihre intensiv dunkel rothbraune Farbe, während sich eine Menge schmuzig grauschwarzer Flocken abschied. Das vollkommen ausgebildete Iridiumamalgam war ziemlich dickflüssig und hinterliess beim heftigen Glühen mittelst einer Lampe mit doppeltem Luftzuge ein schwarzes Pulver, welches aber nicht ganz aus Iridium bestand, indem ihm mittelst Salpetersäure in der Siedhitze noch etwas Quecksilber entzogen werden konnte. War diess geschehen, so vermochte weder Salpetersäure noch Königswasser, selbst nicht in der Siedhitze, das staubförmige schwarze Pulver ferner anzugreifen.

Die concentrirten Lösungen von Chlortellur, Chloraluminium, Chlortalcium, Chlorcerer, Chlorcalcium und von salpetersaurem Uranoxyd liessen sich vermittelst Natriumamalgams nicht zersetzen, wenigstens nicht so, dass die metallische Base derselben mit dem Quecksilber zusammen getreten wäre.

IV.

Neue Methode zur Auflösung des Iridiums.

Herr Fellenberg *) in Bern hat eine Methode zur Auflösung des Iridiums aufgefunden, die an Kürze und Ausführbarkeit der von Wöhler gleichkommt und den Vortheil besitzt, das Iridium als einfaches Chlorid, das in Wasser leicht löslich ist, zu liefern.

Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlors, mit Hülfe der Wärme die meisten Schwefelmetalle in entsprechende Chlormetalle umzuwandeln. Folgendes ist der Gang desselben:

1) Wird das aus den Platinerzen erhaltene Iridium, gleichviel ob es Osmium enthalte oder nicht, in einem Achatmörser zum feinsten Pulver gerieben; davon hängt zum grössten Theil das Gelingen des Versuchs ab. Diess Pulver wird nun mit seinem dreifachen Gewicht Schwefelblumen und dem sechsfachen Gewicht trocknen kohlensauren Kali's oder Natrons gemischt, in einem gut verschlossenen Porcellantiegel nach und nach erhitzt und endlich so lange rothglühend erhalten, bis keine Schwefeldämpfe mehr wahrgenommen werden. Nach dem Erkalten wird die braunschwarze Masse zu Pulver zerrieben und so lange mit siedendem Wasser gewaschen, als dieses noch auf Bleilösung reagirt. Das erhaltene Schwefeliridium wird getrocknet und zu Pulver zerrieben. Ist alles in Schwefelmetall verwandelt, so ist man des Erfolges gewiss.

2) Bringt man das Iridium in eine Kugelröhre und setzt diese mit einem Apparat in Verbindung, aus welchem trocknes Chlor entwickelt wird. Wenn der Apparat mit trocknem Chlor gefüllt ist, erhitzt man die Kugel mit der Lampe. Es destilliren Schwefel und Chlorschwefel über, während die Masse rothgelb wird. Wenn kein Chlorschwefel mehr erscheint, verstärkt man die Hitze und leitet so lange Chlorgas über die Masse, bis keine Veränderung mehr erfolgt.

Das Chloriridium bildet nach dem Erkalten eine orangefarbene Masse, die sich in Wasser augenblicklich mit dunkelorangerother Farbe auflöst, mit Zurücklassung von etwa unzersetzt gebliebenen Körnern, Sand u. s. w.

*) Pogg. Annal. 1837. No. 5.

Ist Osmium im Iridium, so wird das Chlor feucht angewandt. Sobald der Chlorschwefel abdestillirt ist, zeigen sich weisse dicke Nebel, die in einer kalten Röhre zu einer schön weissen krystallinischen Masse von Osmiumsäure sublimiren, während alles Iridium in der Kugel bleibt. Wäre das Chlor trocken, so würde sich Osmiumchlorid sublimiren, das sich schwierig condensiren lässt. Bei Anwendung feuchten Chlors erhält man aber leicht die Osmiumsäure isolirt.

V.

Ueber die Trennung des Kobaltoxyds, Nickeloxyds und Manganoxyduls vom Eisenoxyd, der Arseniksäure und arsenigen Säure.

Den bekannten Scheidungsmethoden hat Scheerer (Journ. for Naturvidenskaberne, Pogg. Ann. 1837. No. 9) eine neue hinzugefügt. Die Oxyde müssen, damit diese Methode angewandt werden kann, entweder in Schwefel- oder Salzsäure oder in einer Mischung von beiden aufgelöst sein, die Gegenwart der Salpetersäure muss dagegen vermieden werden. Man fügt unter fleissigem Umrühren so lange kaustisches Kali zur sauren Auflösung, bis sie auf Lackmuspapier kaum noch sauer reagirt. Sollte man zu viel Kali hinzugefügt haben, so dass sich gar keine saure Reaction mehr zeigte, so braucht man nur so viel Schwefel- oder Salzsäure zuzusetzen, bis sich nach einigem Umrühren die saure Reaction von Neuem zeigt, nicht aber den ganzen Niederschlag wieder aufzulösen. Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisch-schwefelsaures ($\dot{F}e\,\ddot{S}^3 + 5\dot{F}e$) oder salzsaures niedergeschlagen. Die saure Reaction dient als Zeichen, dass noch nicht alles Eisensalz zersetzt ist, indem das neutrale schwefelsaure oder salzsaure Kobaltoxyd durchaus keine Einwirkung auf das Lackmuspapier ausübt. Ist die Neutralisation bis auf den erwähnten Punct gebracht, so enthält die Auflösung nur noch einen kleinen Theil Eisenoxyd, während keine Spur von Kobaltoxyd mit gefällt ist. Um nun auch die letzte Quantität des erstern wegzuschaffen, wird die Lösung mit Wasser verdünnt und darauf mit dem Niederschlage zum Sieden erhitzt. Man

filtrirt sodann die kochendheisse Solution und wäscht das basische Eisensalz mit siedendem Wasser aus. Aus dem Filtrirten fällt man das Kobaltoxyd durch kaustisches Kali. Um dann das Eisen als Oxyd bestimmen zu können, übergiesst man es auf dem Filter mit kaustischem Ammoniak, wodurch es von jeder Spur Schwefel- oder Salzsäure befreit werden kann.

Die Gegenwart der Salpetersäure muss darum vermieden werden, weil das basisch-salpetersaure Eisenoxyd etwas auflöslich in siedendem Wasser ist. Das basische Chloreisen ist weit weniger löslich. Sobald man nur das Auswaschen beschleunigt, glückt die Trennung vollkommen. Will man jedoch völlig sicher gehen, so muss man entweder blos Schwefelsäure anwenden, oder die saure mit Schwefelsäure versetzte Lösung so lange eindampfen, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Mit Ammoniak statt des Kali's gelingt die Trennung auch, allein man kann das Kobalt dann nicht mit Kali niederschlagen, sondern muss die umständlichere Methode mit Schwefelammonium anwenden.

Der Verf. hat auf die beschriebene Art mehrfache Kobaltschlichproben vorgenommen und die Methode sehr gut gefunden. Zur Untersuchung des Eisenoxyds auf Kobaltoxyd bediente er sich des Löthrohrs, und jedesmal war die durch Zinn reducirte Boraxperle vitriolgrün. Um die Kobaltlösung auf Eisenoxyd zu untersuchen, ward zu derselben Chlorammonium und dann Ammoniak gesetzt, ohne dass ein Niederschlag von Eisenoxyd entstanden wäre. Selbst Galläpfeltinctur veränderte die Farbe der Lösung nicht merklich. Uebrigens gesteht der Verf. zu, dass die Methode keine mathematische Genauigkeit haben könne.

Die Trennung der Arseniksäure oder arsenigen Säure vom Kobaltoxyd, deren sich der Verf. bedient, ist hauptsächlich anwendbar, wenn es gilt reines Kobaltoxyd zu erhalten, ohne die Quantitäten zu bestimmen. Die Trennung geschieht zugleich bei der oben beschriebenen Neutralisation, indem, wenn Arseniksäure oder arsenige Säure in der Auflösung ist, mit dem basisch-schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyde zugleich arseniksaures oder arsenigsaures Eisenoxyd gefällt wird.

Da aber häufig die Auflösung eines Kobalterzes oder Kobaltschliches mehr von jenen Säuren enthält als erforderlich

ist, um mit dem Eisen eine Verbindung zu bilden (was man daran erkennt, dass bei der ersten Hinzufügung von Kali kein dunkelbrauner, sondern ein lichter Niederschlag entsteht), so muss man dann so lange schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd zur Auflösung fügen, bis das erstere stattfindet.

Ganz auf gleiche Weise wie die Trennung des Kobaltoxydes vom Eisenoxyde, der Arseniksäure und arsenigen Säure kann die Trennung des Nickeloxydes und Manganoxyduls von letzteren drei Substanzen geschehen.

Die quantitative Untersuchung auf Kobaltoxyd wird dadurch verlängert, dass man das erhaltene Oxyd erst durch Wasserstoffgas reduciren muss. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man das Kobaltoxyd mit einer geringen Menge geschmolzenen sauren phosphorsauren Natrons zusammenschmilzt, wobei aller überschüssige Sauerstoff, den das Oxyd beim Glühen aufgenommen hat, fortgeht. Das Gewicht der beiden zusammengeschmolzenen Körper, das des phosphorsauren Natrons abgezogen, ist das Gewicht des Kobaltoxydes. Die Zusammenschmelzung kann in dem untersten abgeschnittenen Theile eines vor der Lampe geblasenen Probirglases geschehen, das man in einen Platintiegel setzt, dessen Boden mit Sand bedeckt ist. Das geschmolzene Salz wird zuerst im Apparate erhitzt, ohne es zu schmelzen, und nach dem Wägen das Kobaltoxyd ($\frac{1}{5}$ des Salzes betragend) hinzugefügt. Der Versuch ist beendigt, wenn das Salz ruhig fliesst und die Gasentwicklung aufgehört hat.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Neues eigenthümliches Verfahren, Phosphorsulphuride auf eine leichte und gefahrlose Weise fast wasserhell darzustellen, nebst Versuchen und Beobachtungen über einige Verbindungen des Phosphors mit Schwefelkohlenstoff, Kampher und Oelen.

Von

Dr. R. Böttger. *)

Wie bekannt, bediente man sich bisher bei Bereitung der Phosphorsulphuride einer nicht selten für den Experimentator mit Gefahr verknüpften Methode, indem man entweder Phosphor und Schwefel unter heissem Wasser, oder beide Körper in einer erhitzten, luftleer gemachten Glasröhre mit einander verband. Mir lag daran, zu ermitteln, ob man nicht vielleicht ähnliche und wo möglich noch vollkommnere Präparate auf eine eben so leichte als gefahrlose Weise möchte gewinnen können. Folgendes war das Ergebniss meiner deshalb angestellten Versuche. Schon früher bemerkte ich, dass man Phosphor mit Schwefel, wegen der Aehnlichkeit in ihrer elektrischen Natur, unter einer alkoholischen Kalilauge in sehr verschiedenen Verhältnissen ohne Gefahr mit einander verbinden könne, aber ich habe gefunden, dass auf diese Weise stets ein grosser Antheil Schwefel von der Lauge aufgelöst und schwefeligsaures Kali gebildet wird. Um diess zu vermeiden, bediente ich mich längere Zeit des blossen unvermischten 80 pro C. Alkohols, der in der Siedhitze nur äusserst wenig Schwefel aufzulösen im Stande ist und bei dessen Anwendung, selbst wenn das Phosphorschwefelgemisch anhaltend darin gekocht wird, man ebenfalls nie die Gefahr einer Explosion oder Entzündung zu befürchten hat. Nach allen diesen Bereitungsarten erhält man jedoch stets Phosphorsulphuride, die mehr oder we-

*) Aus dessen Beiträgen zur Physik und Chemie.

niger überschüssigen, mechanisch beigemengten Schwefel enthalten, der selbst mit unbewaffnetem Auge noch deutlich wahrzunehmen ist. Verfährt man dagegen auf folgende Weise, so erhält man so vorzügliche Präparate, als man sie gewiss noch nie, nach einer andern Methode bereitet, hat hervorgehen sehen. Man verschaffe sich eine alkoholische Schwefelkaliumlösung, indem man so viel Schwefelblumen in eine alkoholische Aetzkalilösung einträgt und darin kocht, als letztere aufzunehmen im Stande ist; man filtrire hierauf die dunkelrothe Flüssigkeit, bringe sie in ein Arzneiglas und erhitze darin ein Stück wohl gereinigten Phosphor bis zum Schmelzen, schüttle, um dem Phosphor mehr Berührungspuncte zu geben, vorsichtig alles wohl durch einander und lasse dann das Glas geöffnet, etwa vier Tage lang, an einem dunkeln Orte bei mittlerer Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich gewöhnlich aus der Flüssigkeit, die eine blässere Farbe angenommen, eine beträchtliche Menge eines schweren weissen Pulvers, das aus unterschwefligsaurem Kali besteht und grösstentheils den Phosphor und den Boden des Glases bedeckt, abgeschieden. Erhitzt man hierauf das Phosphorgemisch noch einigemal über einer Weingeistflamme in der genannten Flüssigkeit bis zum Sieden der letztern und schüttelt es dabei gleichzeitig öfters in der Flüssigkeit um, giesst diese dann nach dem Erkalten vorsichtig ab und wäscht zu wiederholten Malen die flüssige Phosphormasse mit Wasser rein, so erhält man ein Phosphorsulphurid von fast wasserheller Farbe, welches überaus flüssig und vollkommen durchsichtig ist, in welchem nicht eine Spur von mechanisch beigemengtem Schwefel nachgewiesen werden kann, und welches überdiess noch eine beträchtliche Menge fein gekörnten Phosphor aufzulösen im Stande ist. Will man es in diesem wasserhellen Zustande erhalten, so bewahre man es unter Schwefeläther an einem dunkeln Orte oder in einem mit einer Blechkapsel verschlossenen Glase auf; denn sobald man das vollkommen wasserhelle Präparat dem Tageslichte nur etwa fünf Minuten aussetzt, wird es etwas trübe, was noch schneller im Sonnenlichte geschieht; das überaus dünne weissliche Häutchen, welches sich hierbei auf seiner Oberfläche bildet, verschwindet jedoch bald gänzlich wieder, wenn man das Gläschen einen bis zwei Tage an einen

dunkeln Ort stellt und es von Zeit zu Zeit tüchtig umschüttelt. Ist in einem solchen flüssigen Phosphorsulphuride Schwefel vorherrschend, so krystallisirt daraus nach längerer Zeit Schwefel in länglichen Octaëdern mit rhombischer Basis; herrscht aber Phosphor darin vor, so scheidet sich dieser zum Theil in gelblich-weissen regulären Dodecaëdern aus. Schüttet man wasserhelles Phosphorsulphurid auf Löschpapier, so entzündet es sich in einer Temperatur von + 19° R. gewöhnlich schon innerhalb einer bis zwei Minuten. Unter Aether aufbewahrt, leuchtet das Präparat nicht im mindesten, selbst wenn man die Flüssigkeit erwärmt; sobald man aber einige Tropfen des dasselbe bedeckenden Aethers auf die Hand schüttet, erscheint diese bei Verdunstung der Flüssigkeit im Dunkeln als ob sie ganz in Flammen gehüllt sei; überhaupt leuchtet eine Lösung des Phosphorsulphurides in Aether bei ihrer Verdunstung fast noch einmal so stark als eine Lösung des blossen Phosphors in Oelen oder in Aether. Resultirte das in Rede stehende Phosphorpräparat bei seiner Gewinnung aus der alkoholischen Schwefelkaliumlösung noch nicht vollkommen wasserhell, so kann man es doch dahin bringen, wenn man es in einem Glase mit Schwefeläther oder Essigäther anhaltend schüttelt; sollte aber die erste Portion Aether noch nicht wirken, so giesst man diese nach einiger Zeit ab und behandelt es mit einer neuen Portion, in der man es zuletzt einige Tage ruhig hinstellt. In dieser wasserhellen Gestalt habe ich bereits Phosphorsulphuride unter Schwefeläther Jahre lang aufbewahrt, ohne dass sie sich auch nur im mindesten verändert hätten; sie sind so überaus flüssig, dass sie sich durch heftiges Schütteln unter Aether in die allerfeinsten Kügelchen verwandeln lassen, die aber fast augenblicklich wieder zu einem Ganzen sich vereinigen. Schüttelt man dagegen das Phosphorsulphurid mit Urin, so wird es, gerade so wie der reine Phosphor, ganz in staubähnliche Theilchen verwandelt, die sich unter diesem Fluidum, selbst nach längerer Zeit, nicht wieder zu einem Ganzen vereinigen. Unter rectificirtem Terpentinöl lässt sich das flüssige Phosphorsulphurid ebenfalls aufbewahren, das Oel erleidet dabei scheinbar eine Zersetzung, indem sich nach Verlauf von einigen Wochen oder einigen Monaten ein gelbröthliches, dem Vogelleime ähnliches Harz daraus abscheidet, welches rings

das Phosphorsulphurid umgiebt; an dem Phosphorsulphuride selbst aber konnte ich keine Veränderung wahrnehmen, ausser dass es höchst klar und etwas dünnflüssiger geworden zu sein schien. Das so überaus leicht entzündliche Phosphorsulphurid lässt sich dennoch, sowohl unter Essig- und Schwefeläther als unter Steinöl, Terpentinöl und Alkohol, bis auf den Siedepunct dieser Flüssigkeiten ohne alle Gefahr erhitzen.

Phosphorsulphurid, zu unter Wasser aufbewahrtem Schwefelkohlenstoff gebracht, verbindet sich augenblicklich mit diesem zu einer vollkommen homogenen Masse von einer dem trüben Wasser ähnlichen Farbe. Bringt man dagegen Phosphor allein, und zwar im wohl gereinigten Zustande, zu einer ätherischen Schwefelkohlenstofflösung (bestehend aus gleichen Volumtheilen Schwefelkohlenstoff und Schwefeläther) und schüttelt alles bei mittlerer Temperatur einigemal durch einander, so sieht man den Phosphor zerfliessen und eine wasserhelle Flüssigkeit bilden, indem er sich des mit dem Aether verbundenen Schwefelkohlenstoffs bemächtigt, mit welchem er, wie ich sogleich zeigen werde, sich leicht verbinden lässt; war dagegen der angewandte Phosphor nicht rein, vielmehr oxydhaltig, so sieht man dieses Oxyd unaufgelöst auf der wasserhellen Phosphorschwefelkohlenstoffmasse schwimmen.

Saugt man mittelst einer mit Kaoutchouc überbundenen Pipette etwas Phosphorsulphurid auf und spritzt es schnell auf Jod, so wird es bei einer Temperatur von + 11° R. augenblicklich entzündet, indem es mit einer grossen ziemlich ruhigen Flamme verbrennt, während diese Reaction bei Anwendung einer Lösung des reinen Phosphors in Schwefelkohlenstoff nicht erfolgt; es entsteht in diesem Falle nur ein Zischen, aber keine Entzündung, wenigstens nicht bei mittlerer Temperatur. Schüttet man salpetrige Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. auf flüssiges Phosphorsulphurid, so entsteht augenblicklich ein heftiges Zischen unter Verbreitung einer grossen Menge salpetrigsaurer Dämpfe, und nach Verlauf von wenigen Minuten sieht man das Phosphorsulphurid sich entzünden. Reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. wirkt bei mittlerer Temperatur kaum merklich darauf ein, eben so wenig Schwefelsäure von 1,85 und Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht.

Bringt man ein nicht vollkommen wasserhelles, sondern

etwas trübe aussehendes Phosphorsulphurid unter Kreosot, so wird es nach einigen Wochen ziemlich klar, wobei sich das Kreosot etwas zu zersetzen scheint, was ich aus dem penetrant nach Schwefelwasserstoffgas riechenden und überdiess etwas gelb gefärbten Kreosot beim Oeffnen eines mit diesen Ingredienzien gefüllten Glases schloss. Das Kreosot, in welchem sich überdiess ein Theil der Phosphorverbindung gelöst zu haben schien, rauchte, wenn man ein Tröpfchen davon auf die Hand brachte, so stark, wie ich es bei einer andern Flüssigkeit zu beobachten noch nie Gelegenheit hatte. Ein zu $\frac{1}{3}$ mit schwefelphosphorhaltigem Kreosot angefülltes Gläschen leuchtet, sobald der Pfropf desselben gelüftet wird, ungemein stark.

Um noch einmal auf die Bereitung des Phosphorsulphurides zurück zu kommen, bemerke ich, dass, wenn man den Phosphor, statt vier, nur einen bis zwei Tage in der alkoholischen Schwefelkaliumlösung liegen lässt und ihn vor seiner Herausnahme aus dieser Flüssigkeit nochmals in derselben erhitzt und darauf mit Quellwasser abspült, man ein Phosphorsulphurid gewinnt, das bei + 18° R. nicht mehr vollkommen flüssig ist, sondern dem Aeussern nach viel Aehnlichkeit mit dem in kaltes Wasser geworfenen, langsam zerfliessenden Schnee hat und ganz deutlich die schönsten Phosphorkrystalle in Form von kleinen Spiessen und Nadeln zeigt. Beide Phosphorsulphuride, sowohl das überaus flüssige, durchsichtige, als diess eben angeführte, entwickeln unter Wasser, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, ununterbrochen Schwefelwasserstoffgas, während sich das darüber befindliche Wasser trübt; verwandelten sich aber nicht, selbst nach mehrtägiger Einwirkung des Sonnenlichts, in rothes Oxyd, sondern verloren nur theilweise ihre Durchsichtigkeit. Phosphor, in dem officinellen sogenannten Schwefelbalsam stark erhitzt, bewirkte keine Trennung vom Oele, sondern blieb völlig unverändert.

Die Resultate der nun folgenden zu wiederholten Malen und stets mit gleichem Erfolge von mir angestellten Versuche mit Phosphor und Schwefelkohlenstoff weichen von den bisher bekannten, hier und da in den Lehrbüchern der Chemie angeführten Beobachtungen so auffallend ab, dass ich davon etwas ausführlicher sprechen werde.

Bisher nahm man an, dass ein Theil Schwefelkohlenstoff

bei mittlerer Temperatur acht Theile Phosphor als das Maximum, ohne zu erhärten, aufzunehmen im Stande sei und zugleich ein Gemisch darstelle, welches weder durch das Tages- noch durch das helle Sonnenlicht oxydirbar oder veränderlich und, da es zugleich ein grosses Farbenzerstreuungsvermögen besitze, auch wohl zur Verbesserung achromatischer Teleskope vorzuschlagen sei. Directe Versuche haben mich jedoch, namentlich was den erstern Punct betrifft, eines andern belehrt. Ich habe nämlich gefunden, dass Schwefelkohlenstoff bei mittlerer Temperatur weit mehr als acht Theile Phosphor, wenn man diesen in höchst fein zertheiltem und vollkommen reinem Zustande unter beständigem Umschütteln dem Schwefelkohlenstoffe darbietet, aufzulösen im Stande ist. Um nun im Schwefelkohlenstoffe das Maximum an Phosphor auflösen zu können, wende man stets den in alkoholischer Kalilauge vollkommen gereinigten, weder mit Oxyd noch Hydrat vermischten Phosphor, der nach meiner Wägung ein specifisches Gewicht von 2,089 hat, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit bei + 17° R. an, indem man ihn in den unter destillirtem Wasser aufbewahrten Schwefelkohlenstoff nach und nach mit der gehörigen Vorsicht einträgt und mittelst eines Glasstäbchens umrührt. Bedient man sich des gewöhnlichen Phosphors zu diesem Versuche, so wird man bemerken, dass der durch längeres Aufbewahren des Phosphors unter Wasser sich an den Aussenseiten desselben gebildete weisse Ueberzug so wie die durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf dem Phosphor entstandene rothe Decke durchaus unauflöslich im Schwefelkohlenstoff sind. Bei einer Temperatur von + 16° R. nimmt ein Theil Schwefelkohlenstoff zwanzig Theile wohl gereinigten Phosphor auf, ohne zu erhärten, und gerinnt erst bei Hinzufügung des einundzwanzigsten Theils zu einer dem Gänsefette nicht unähnlichen Masse, die sich, ausserhalb des Wassers, auf Metall, Glas oder Holz gebracht, selten, auf Löschpapier dagegen nach Verlauf von meist wenigen Secunden bei mittlerer Temperatur von selbst entzündet.

Ein Gemisch, aus zwei Gran Schwefelkohlenstoff und 16 Gran Phosphor bestehend, nahm, unter destillirtem Wasser dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, auf seiner Oberfläche innerhalb weniger Stunden eine schwefelgelbe, späterhin eine oran-

gegelbe Farbe an. Entfernte ich aber mit einem Glasstäbchen den entstandenen orangegelben Ueberzug, so kam sehr bald ein neuer zum Vorschein, so dass ich das ganze Gemisch nach Verlauf von etwa zehn Tagen, täglich wenigstens acht Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, vollkommen in jenen orangefarbenen Körper verwandeln konnte.

Da nun wegen seiner grossen Entzündlichkeit ein Gemenge von Phosphor und Schwefelkohlenstoff nicht wohl zur Ausfüllung aplanatischer Gläser zu empfehlen sein dürfte und zu vermuthen steht, dass sich ein solches Gemenge auch ohne darauf geschüttetes Wasser durch das directe Sonnenlicht wenn auch nicht gerade gänzlich zersetzen, doch wenigstens trüben dürfte, so nehme ich keinen Anstand, eine aus gleichen Gewichtstheilen bestehende Verbindung des Kamphers und Schwefelkohlenstoffs, die weder entzündlich noch durch das Sonnenlicht oxydirbar oder veränderlich ist und dabei ein überaus grosses Lichtbrechungsvermögen besitzt, zum Ausfüllen gläserner Prismen oder aplanatischer Linsengläser für Fernröhre vorzuschlagen. — Früher (Erdm. Journ. f. techn. und ökon. Chem. XVI. 464) habe ich bereits eine Methode mitgetheilt, nach der man äusserst schnell und ohne alle Gefahr den gewöhnlichen Phosphor durch eine alkoholische Aetzkalilauge vollkommen reinigen könne. Bei meinen fortgesetzten Versuchen mit Phosphor gelang es mir ferner, einen vorzüglich schönen, vollkommen schneeweissen Phosphor auf einem andern Wege darzustellen. *) Man füge zu einem Theil unter 80procentigem Alkohol gebrachten Schwefelkohlenstoffs etwa sechs bis zehn Theile des gewöhnlichen mit einer rothen oder weissen Decke umgebenen Phosphors. Der Phosphor wird, sobald man ihn mit dem Schwefelkohlenstoffe vermittelst eines Glasstäbchens einigemal wird umgerührt haben, schnell zu einer dünnflüssigen Masse, auf der die unauflösliche rothe oder weisse Phosphordecke schwimmt, aufgelöst werden. Nach erfolgter Auflösung schütte man eine dem Phosphor und Schwe-

*) Vielleicht dass auch auf diesem Wege aus einem arsenikhaltigen Phosphor ein zu medicinischem Gebrauche von Arsenik freier Phosphor wird zu gewinnen sein, worauf ich bereits mehrfach aufmerksam gemacht habe.

felkohlenstoffe an Gewicht ungefähr gleich grosse Menge Aetzkali zum Ganzen und erhitze das in einem Glase befindliche Gemenge über einem Lämpchen oder im Sandbade so lange, bis man überzeugt ist, dass die rothe oder weisse Decke des Phosphors aufgelöst und der mit dem Phosphor verbunden gewesene Schwefelkohlenstoff von der Lauge in xanthogensaures Kali umgewandelt ist, was in einem Zeitraume von etwa acht Minuten geschehen sein wird. Der im Glase nach dieser Zeit resultirende Phosphor erscheint jetzt wasserhell und überaus flüssig. Nach dem Erkalten des Ganzen, damit der flüssige Phosphor nicht mit aus dem Glase schlüpfe, schütte man das darüber stehende xanthogensaure Kali vorsichtig ab, spüle den Phosphor zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ab und erhitze ihn zuletzt noch, um selbst den kleinsten etwa dem Phosphor noch anhangenden Antheil Schwefelkohlenstoff zu entfernen, unter 80procentigem Alkohol, zu dem man auch wohl noch ein wenig Aetzkali fügen kann, recht stark mehrere Minuten hindurch und wasche ihn sodann einigemal mit kaltem Wasser ab. Er erscheint jetzt grösstentheils schneeweiss, bisweilen aber auch fast wasserhell, je nachdem man ihn schnell oder langsam unter Wasser hatte abkühlen lassen, hat die Consistenz des Wachses und lässt sich an einem dunkeln Orte in einem mit Alkohol oder Aether angefüllten Glase Jahre lang unverändert aufbewahren.

Derjenige Phosphor, dem noch nach der Behandlung mit Aetzkalilauge ein wenig Schwefelkohlenstoff anhängt, hat fast dasselbe Ansehen wie der gewöhnliche Kampher, ist wie dieser überaus spröde und lässt sich leicht zerbröckeln. Blieb noch ein grosser Antheil Schwefelkohlenstoff mit dem Phosphor verbunden, so erhält man eine breiartige, dem Gänsefette ähnliche Masse, die, unter Wasser gebracht und etwas geschüttelt, leicht auf die Oberfläche desselben tritt und wegen ihrer Entzündlichkeit einige Vorsicht erheischt, daher am besten unter mit etwas Alkohol versetztem Wasser aufzubewahren ist. Ein diesem letztern ganz gleiches Präparat erhält man, wenn man Phosphor in unter gereinigtes Rübsamenöl gebrachten Schwefelkohlenstoff einträgt. Nach erfolgter Auflösung des Phosphors schüttle man nämlich das Gemisch mit dem Oele einigemal durch einander, so wird ein grosser Theil des Schwe-

felkohlenstoffs sich mit dem Oele verbinden, ein anderer Theil jedoch vom Phosphor zurückgehalten werden und eine schneeweisse, breiartige, leicht entzündliche Masse bilden.

Phosphor in Kampherspiritus einige Minuten lang erhitzt, ging keine Verbindung mit Kampher ein, auch nicht, wenn ich letztern in Schwefelkohlenstoff aufgelöst hatte und fein gekörnten Phosphor hinzuthat. Vermischte ich nämlich unter destillirtem Wasser gleiche Gewichtstheile Schwefelkohlenstoff und Kampher (die sich äusserst leicht und schnell mit einander verbinden und einen vollkommen durchsichtigen flüssigen Körper darstellen) und fügte eine diesem Gemenge gleiche Quantität Phosphor hinzu, so verband sich der hinzugesetzte Phosphor von schwach gelblicher Farbe mit der grössern Hälfte des Schwefelkohlenstoffs zu einem flüssigen Gemenge von gelblicher Farbe, während die kleinere Hälfte des Schwefelkohlenstoffs mit dem Kampher verbunden blieb und ein flüssiges, wasserhelles Gemisch darstellte. Beide Schwefelkohlenstoffverbindungen vermochte ich nicht, weder durch Wärme noch durch anhaltendes vorsichtiges Schütteln unter destillirtem Wasser, mit einander zu verbinden, indem stets die Kampher-Schwefelkohlenstoffverbindung über jene der Phosphor-Schwefelkohlenstoffverbindung sich lagerte, wie oft ich auch versuchte, diese letztere mit einem Glasstäbchen nach oben hin zu bewegen. Goss ich das über beiden Verbindungen stehende Wasser vorsichtig ab, brachte dann an dessen Stelle Alkohol von 80 p. C. und schüttelte das Ganze einigemal tüchtig durch einander, so ward das Kampher-Schwefelkohlenstoffgemenge schnell und vollkommen vom Alkohol aufgelöst, während das Phosphor-Schwefelkohlenstoffgemenge sich bei mittlerer Temperatur wenig veränderte und, unter destillirtem Wasser aufbewahrt, fortwährend im flüssigen Zustande verharrte.

Was den Grad der Entzündbarkeit einer Phosphor-Schwefelkohlenstoffverbindung betrifft, so hängt diese meist vom Mischungsverhältnisse der dazu verwendeten Stoffe ab; je mehr Phosphor nämlich das Gemisch enthält, um desto entzündlicher pflegt es zu sein.

Schüttelt man Phosphorsulphurid einige Zeit hindurch mit 80procentigem Alkohol, bis zu vermuthen steht, dass dieser von jenem nichts mehr aufzunehmen vermag, so erhält man

eine Flüssigkeit, die, wenn man sie auch dem directen Sonnenlichte aussetzt, fortan wasserhell erscheint; schüttet man aber destillirtes Wasser hinzu, so trübt sich der Alkohol so stark, dass er vollkommen das Ansehen von Milch erhält. Setzt man diese milchichte Flüssigkeit jetzt dem directen Sonnenlichte aus, so färbt sie sich oder vielmehr die in ihr suspendirt erhaltenen überaus zarten Phosphorpartikelchen schön gelb und etwas später orangegelb, gerade so als ob man reinen Phosphor unter Wasser dem Sonnenlichte ausgesetzt hätte. Die Flüssigkeit nimmt dabei einen nach phosphoriger Säure und Schwefelwasserstoffgas gemischten knoblauchähnlichen Geruch an, und schon hieraus lässt sich schliessen, dass das durch Zusatz von Wasser zu jener alkoholischen Lösung ausgeschiedene weisse und nachher durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen geröthete zarte Pulver nicht sowohl eine Schwefelphosphorverbindung als vielmehr überaus fein zertheilter Phosphor sein müsse, da sich das nachher durch das Licht geröthete Pulver gerade so wie reines Phosphoroxyd zu Schwefelkohlenstoff verhält, d. h. von diesem nicht im mindesten aufgelöst wird, und ich bereits früherhin schon wahrgenommen und auch vorhin angeführt habe, dass Schwefelphosphor unter Wasser und Alkohol nie eine Orangefarbe annimmt. Noch mehr bestätigt sich diese Vermuthung, wenn man dem mit Wasser vermischten Alkohol, nachdem man durch Filtration das orangefarbige Pulver davon getrennt, salpetersaure Silberoxydlösung zusetzt, wobei sich ein schmuzig bräunlicher Niederschlag erzeugt. Stellt man überdiess ein blankes Kupferblech hinein, so schlägt sich ebenfalls fast augenblicklich ein Pulver von schwarzbrauner Farbe nieder und die Flüssigkeit riecht dann wieder ganz alkoholisch. Die Flüssigkeit, aus der der Phosphor durch Wasser abgeschieden worden, scheint sonach phosphorige Säure und Schwefelwasserstoffgas in Auflösung zu enthalten. Bereitet man eine gesättigte Lösung des Phosphorsulphurids in Aether, so wird aus dieser durch Zusatz von Wasser durchaus nichts ausgeschieden, sondern es entstehen zwei getrennte Flüssigkeiten. Schüttet man aber 80procentigen Alkohol hinzu, so tritt die vorhin angeführte Reaction ein, d. h. Phosphor wird, jedoch in nicht so fein zertheiltem Zustande als im obigen Falle, ausgeschieden.

Ist einem darum zu thun, den in einem Phosphorsulphuride enthaltenen Schwefel gänzlich zu entfernen, so geschieht diess auf eine eben so leichte als gefahrlose Weise dadurch, dass man dasselbe in einer starken alkoholischen Kalilauge kocht. Wenn die Lauge vom aufgenommenen Schwefel anfängt eine gelblich-rothe Farbe anzunehmen, so giesse man sie nach ihrem Erkalten vorsichtig ab, überschütte den vielleicht noch nicht ganz von Schwefel befreiten Phosphor nochmals mit frischer Lauge und verfahre auf gleiche Weise. Nach einer solchen zweimaligen Behandlung erscheint der resultirende Phosphor unter der Lauge fast wasserhell, sobald man ihn jedoch mit kaltem Wasser abspült und ganz erkalten lässt, schneeweiss und zeigt in diesem Zustande alsdann ganz dieselben Eigenschaften wieder wie der gewöhnliche, nicht mit Schwefel verbunden gewesene. Bringt man ihn aber wieder unter die von jenem Phosphorsulphuride abgegossene röthliche Flüssigkeit, die aus Schwefelkalium und schwefligsaurem Kali besteht, erhitzt ihn darin und lässt ihn mehrere Tage hindurch damit in Berührung, so gewinnt man wiederum ein bei mittlerer Temperatur flüssig bleibendes Phosphorsulphurid von fast wasserheller Farbe.

Ueber das Leuchten einer Lösung des Phosphors in den verschiedenen fetten Oelen, besonders über die einigen ätherischen Oelen zukommende Eigenschaft, diese Leuchtkraft zu zerstören, haben Kahlert und Walker bereits interessante Beobachtungen und Versuche an verschiedenen Orten mitgetheilt *); da aber meines Wissens bis jetzt noch keine genügende Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung gegeben worden, so mag ein Anreihen zum Theil neuer auf diesen Gegenstand Bezug habender Thatsachen an jene bereits bekannten dazu dienen, der diesen Erscheinungen zum Grunde liegenden Ursache immer näher auf die Spur zu kommen. Da ich durch mannigfach angestellte Versuche gefunden, dass fast alle ätherischen Oele und selbst alle Aetherarten, welche specifisch leichter als das mit Phosphor versetzte leuchtende fette Oel sind, diesem letztern durch Hinzutröpfeln weniger Tropfen die

*) Vergl. Jahrb. d. Chem. und Phys. Band XLVII. 307 und Gmelin's Handb. d. theor. Chem. 1829. Band II. 452.

Leuchtkraft grösstentheils vollkommen benahmen, und im entgegengesetzten Fall alle ätherischen Oele, Säuren, Wasser u. s. w., welche specifisch schwerer sind als das phosphorescirende fette Oel, diesem die Leuchtkraft nicht benahmen: so möchte ich fast annehmen, dass nur in dem Falle das Leuchten des fetten Oeles verschwindet, wenn sich entweder eine äusserst feine Schicht des leichten ätherischen Oels oder Aethers auf der Oberfläche des phosphorescirenden fetten Oels bildet, und somit durch diese die atmosphärische Luft gänzlich abgeschnitten erscheint, oder wenn die hinzugetröpfelte Flüssigkeit von der Art ist, dass die wegen überaus grosser Flüchtigkeit von ihr aufsteigenden Dämpfe gleichsam eine Scheidewand zwischen dem phosphorescirenden Oele und der in dem übrigen Raume des Glases befindlichen atmosphärischen Luft bilden und möglicher Weise eine Zersetzung dieser letztern bewirken. Zu dieser Annahme berechtigt mich besonders der Umstand, dass schon ein einziger Tropfen Schwefelkohlenstoff (der zwar specifisch schwerer als alle fetten Oele, doch von ausserordentlicher Flüchtigkeit ist) hinreicht, die Leuchtkraft der phosphorescirenden fetten Oele vollständig aufzuheben. Da nun Schwefelkohlenstoff, in ein Gläschen gebracht und darin mehrmals geschüttelt, bekanntlich durch den sich hierbei bildenden äusserst elastischen Schwefelkohlenstoffdunst die atmosphärische Luft beim plötzlichen Oeffnen des Glases gänzlich verdrängt (was leicht daran zu erkennen ist, dass der beim Oeffnen eines solchen in einen engen Hals sich mündenden Glases aufsteigende Dunst, mit einem Lichte angezündet, ruhig an der Oeffnung des Glases brennt, da doch im entgegengesetzten Falle, d. h. wenn sich wirklich noch atmosphärische Luft im Glase vorfände, eine starke Knallluft sich erzeugt*) und unter

*) Ein einziger Tropfen Schwefelkohlenstoff, in ein inwendig trocknes, etwa sechs Kubikzoll haltendes elektrisches Pistol gebracht, erzeugt selbst bei einer ganz niedrigen Temperatur eine Knallluft, die sich durch den kleinsten elektrischen Funken mit einem überaus starken Knalle entzünden lässt. Der nach erfolgter Entzündung aus der Mündung des Pistols aufsteigende dichte Dampf riecht durchdringend nach schwefligsaurem Gase. Eben so lassen sich einige in einen Metalllöffel geschüttete Tropfen Schwefelkohlenstoff durch den elektrischen Funken äusserst leicht entzünden und brennen sodann mit bläulicher Flamme, die sich schwer ausblasen lässt.

den angeführten Umständen, statt ruhig sich zu entflammen, vielmehr das Glas augenblicklich zertrümmern würde): so glaube ich, dass auch bei dem Hinzutröpfeln weniger Tropfen eines leichten flüchtigen ätherischen Oeles zu einer Auflösung des Phosphors in fettem Oele, sowohl durch Zersetzung als durch gänzliche Verdrängung der atmosphärischen Luft aus einem mit phosphorescirendem Oele angefüllten Glase diese Eigenschaft des Oeles aufgehoben wird.

Zur bessern Uebersicht mögen schliesslich die von mir geprüften Oele u. s. w. nebst ungefährer Angabe ihrer specifischen Gewichte der Reihe nach hier folgen. Die mit n. bezeichneten hoben bei Anwendung von ungefähr vier bis zehn Tropfen in einer Temperatur von + 18° R. die Leuchtkraft einer gesättigten Lösung des Phosphors in gereinigtem Rübsamenöle von ungefähr 0,918 spec. Gew. nicht auf; die mit a. bezeichneten dagegen vernichteten sie; die mit s. bezeichneten schwächten sie nur.

n.	Acid. sulphuric. concentr.	1,850	spec. Gew.
	„ nitric. conc.	1,195	„ „
	„ phosphoric. pur.	1,135	„ „
	„ hydrochloric. conc.	1,110	„ „
	Oleum Sassafras	1,084	„ „
	„ Cassiae Cinnamom.	1,060	„ „
	„ Caryoph.	1,055	„ „
s.	Acid. acetic. glacial.	1,050	„ „
n.	Kuhmilch	1,032	„ „
	Aqua destill.	1,000	„ „
a.	Oleum foenicul.	0,985	„ „
s.	Liquor ammon. caustic.	0,910	„ „
a.	Oleum Chamomill.	0,889	„ „
	„ Lavendul.	0,886	„ „
s.	Aether acetic.	0,885	„ „
a.	Oleum Bergamott.	0,873	„ „
	„ Succin. rect.	0,857	„ „
	„ Melissae	0,854	„ „
	„ de Cedro	0,851	„ „
	„ Petrae rect.	0,847	„ „
	„ animale aether.	0,893	„ „
	Alkohol vini	0,835	„ „
	Oleum Terebinth.	0,792	„ „
	Aether sulphuric.	0,730	„ „
	Döbereiner's Sauerstoffäther	1,713	„ „
	Schwefelkohlenstoff	1,275	„ „

2) *Einige Beobachtungen über das Verhalten der salpetrigen Säure (acide nitreux) zum Wasser und über eine eigenthümliche dabei stattfindende Dampfentwicklung.*

Vom

Prof. Schönbein.

(Biblioth. univers. Août 1837.)

Die meisten Chemiker, welches auch übrigens ihre Ansicht über die Natur der salpetrigen Säure sein mag, stimmen doch darin überein, dass, wenn man sie mit vielem Wasser vermischt, sie sich völlig zersetzt, um Salpetersäure und Stickstoffoxyd zu bilden.

Mitscherlich und Dumas unterstützen diese Ansicht durch ihre Autorität. Einige von mir neuerdings hierüber angestellte Versuche haben Resultate geliefert, welche vielleicht die Chemiker veranlassen, dieselbe einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

1. Ich vermischte ein Volumen salpetriger Säure (welche durch starkes Erhitzen salpetersauren Bleioxydes erhalten worden war) mit 10 Theilen Wasser, und als sich kein Gas mehr entwickelte, erhitzte ich die ganz farblose Flüssigkeit, welche ich erhalten hatte, in einer Retorte.

Die Menge der hieraus entwickelten Gasblasen war im Anfange gering, aber sie wurde mit dem Steigen der Temperatur immer bedeutender, und kaum hatte die Flüssigkeit eine Stunde gekocht, so hörte sie ganz auf Blasen zu erzeugen. Das Volumen des gesammelten Gases betrug ungefähr das Sechzigfache der angewandten salpetrigen Säure oder das Fünffache der Mischung. Dieses Gas war ganz farblos, mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas vermischt, wurde es braunroth, von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wurde es absorbirt und färbte dieselbe schwarzbraun. Es zeigte demnach das Verhalten des Stickstoffoxyds.

2. Wenn man die Mischung von Wasser und salpetriger Säure heftig kochen liess, so zeigte sich auf der Oberfläche ein gelblicher Dampf, während bei gelinderm Kochen der Apparat keine Spur von Färbung zeigte.

3. Die Resultate waren ganz gleich, wenn auch die Mischung weit mehr Wasser enthielt als bei dem obigen Versuche.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die salpetrige Säure, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, sich niemals ganz zersetzt und dass eine ziemlich beträchtliche Menge sich nur durch Anwendung der Hitze vollkommen in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzen lässt.

Man könnte vielleicht glauben, dass in dem angegebenen Versuche die salpetrige Säure sich völlig zersetze und dass das sich bildende Stickstoffoxyd allein in der wässrigen Auflösung der Salpetersäure enthalten sei. Aber man weiss, dass dieser Körper sowohl im Wasser als in verdünnter Salpetersäure nur wenig löslich ist, eine Behauptung, von deren Wahrheit ich mich neuerdings durch Versuche überzeugt habe. Es ist ferner bekannt, dass, sobald als die Salpetersäure eine hinreichend grosse Menge von Salpetergas verschluckt, dieses Gas sich nicht als solches in der Säure auflöst, sondern auf Kosten der letztern in salpetrige Säure sich umwandelt. Dass ferner die salpetrige Säure wirklich in der fraglichen Mischung enthalten sei, das beweisen die gelblichen Dämpfe, die sich, wenn man sie heftig erhitzt, bilden. Alles diess führt uns mit vieler Wahrscheinlichkeit zu der Ansicht hin, dass eine eigenthümliche bis jetzt noch unbekannte Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure bestehe, und zwar eine so innige, dass das Wasser, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, diese nicht zu zersetzen vermag. Folgendes scheint mir diese Behauptung ganz ausser Zweifel zu setzen. Wenn man zu Salpetersäure von 1,4 tropfenweise salpetrige Säure hinzusetzt, bis diese Mischung grün gefärbt ist, so entbindet sich keine Spur von Salpetergas. Wenn man ferner zu der Mischung nach und nach kleine Mengen von gewöhnlicher Salpetersäure hinzufügt, so kann man diese mit jeder Menge von Wasser vermischen, ohne dass eine einzige Blase von Stickstoffoxyd sichtbar wird. Bemerkenswerth aber ist, dass die salpetrige Säure in heisses Wasser gegossen, sich nicht völlig zersetzt. Ich vermischte z. B. ein Volumen dieser Säure mit 25 Theilen fast kochenden Wassers, und diese Mischung musste man noch ziemlich lange Zeit kochen lassen, bis die Entwicklung von Stickstoffoxyd vollkommen aufgehört, d. h. bis

die salpetrige Säure sich ganz zersetzt hatte. Ich muss bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure ist.

Wirklich färbt Wasser, zu dem man $\frac{1}{2000}$ seines Volumens salpetrige Säure hinzugefügt hat, und das man darauf erhitzte, um aus demselben das wenige noch aufgelöste Stickstoffoxyd zu vertreiben, die Auflösung des fraglichen Salzes braun, während die Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, auf dasselbe nicht die geringste Wirkung äussert. Nehmen wir nun an, dass die in einem gewissen Verhältnisse mit Salpetersäure verbundene salpetrige Säure in irgend einer Menge Wasser vorhanden sein kann, ohne sich zu zersetzen, so muss es auffallend erscheinen, dass mehrere Umstände, welche die Verdampfung einer Flüssigkeit begünstigen und die Bildung von Stickstoffoxyd bedingen, ebenfalls die chemische Zersetzung der salpetrigen Säure, so wie sie sich in der oben erwähnten Mischung findet, bewirken können. Wenn man z. B. in eine Glasröhre zuerst salpetrige Säure bringt, dann Wasser, und zwar so, dass die beiden Flüssigkeiten sich nicht vermischen, und wenn man darauf vorsichtig bis dahin, wo sie sich beide berühren, einen Platindraht hineinführt, so entsteht eine lebhafte Stickstoffoxydentwicklung. Man könnte freilich sagen, dass diese Wirkung dem Umstande zugeschrieben werde, dass das Ende des Platindrahtes Wasser in die salpetrige Säure einmische; allein folgender Versuch zeigt, dass hier die Wirkung des Platins nicht blos mechanisch ist.

Wenn man in einer Glasröhre einen Theil salpetrige Säure mit ungefähr fünf Theilen Wasser vermischt und so lange wartet, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wenn man dann in die Mischung einen Platindraht hineinbringt, so entsteht um diesen herum eine lebhafte Gasentwicklung, welche, wenn man die Mischung erhitzt, so heftig wird, dass die Flüssigkeit aus der Röhre herausgetrieben wird. Wenn die Säure mehr verdünnt wird, so findet die Wirkung des Platins auch da noch statt, nur in einem schwächern Grade; hingegen verstärkt die Temperaturerhöhung sie immer bedeutend. Ich habe weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dass die salpetrige Säure mit zehnmal so viel Wasser vermischt, beinahe eine Stunde im

Kochen erhalten werden muss, ehe die Entwicklung des Salpetergases aufhört, oder was auf dasselbe hinauskommt, ehe die Flüssigkeit aufhört eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul braun zu färben. Wenn man nun gleich Anfangs einen Platindraht in die fragliche Mischung hineinbringt, so wird das Kochen, welches zur Zersetzung der salpetrigen Säure nothwendig ist, bedeutend abgekürzt, und zwar um so mehr, je beträchtlicher das Volumen des in die Flüssigkeit eingetauchten Metalls ist.

Aber die Metalle, welche von der Salpetersäure angegriffen werden, üben auf die Mischung einen noch viel grössern Einfluss als das Platin. Wenn man z. B. Kupfer-, Messing-, Eisen- oder selbst Silberdraht in eine Mischung von Wasser und $^1/_{10}$ salpetriger Säure eintaucht, so ist die entstehende Gasentwicklung ungleich lebhafter als diejenige, welche das Platin verursacht, und sie dauert so lange fort, als die Mischung noch eine bemerkbare Quantität salpetrige Säure enthält, während die Wirkung des Platins bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit anhält. Füllt man mit der nämlichen Mischung eine Glasröhre, taucht einen Messingdraht hinein, der bis hinunter reicht, und setzt das offene Ende der Röhre unter Wasser, so wird dieselbe in wenig Secunden mit Salpetergas gefüllt.

Um endlich zu sehen, welchen Antheil an der Gasentwicklung man der in der Mischung enthaltenen Salpetersäure zuschreiben muss, verdünnte ich gewöhnliche Salpetersäure mit zehnmal so viel Wasser, und ich fand, dass die angeführten Metalle, z. B. Messing, nur sehr langsam auf eine solche Mischung wirkten, so dass sie in mehreren Minuten nur eine höchst geringe Menge Stickstoffoxyd im Vergleich zu der gaben, welche das Messing in wenigen Augenblicken aus einer Mischung von salpetriger Säure und Wasser entwickelte. Also trägt die Salpetersäure nur einen sehr kleinen Theil zur Bildung dieses Gases bei und es muss folglich der grösste Theil desselben durch die Zersetzung der in der Mischung enthaltenen salpetrigen Säure gebildet werden. Aber auf welche Weise geschieht diese Zersetzung? Man könnte im ersten Augenblicke glauben, sie entstehe durch Oxydation der Metalle auf Kosten der salpetrigen Säure. Ohne Zweifel muss man diesem

Umstande eine gewisse Menge des erzeugten Gases zuschreiben; aber es giebt viele Gründe, die es sehr wahrscheinlich, wenn nicht gewiss machen, dass der grösste Theil der salpetrigen Säure sich nicht auf chemischem Wege, sondern durch eine physikalische Wirkung zersetzt. Die mit einer so ausserordentlichen Heftigkeit erfolgende Gasentwicklung in einer so verdünnten Säure lässt schon vermuthen, dass sie nicht allein einer chemischen Wirkung des Metalls auf die Säure zugeschrieben werden darf. Noch mehr wird diese Ansicht dadurch unterstützt, dass während jener heftigen Gasentwicklung die Temperatur der Flüssigkeit, in welcher sie erfolgt, sich nicht verändert. Ich tauchte ein empfindliches Thermometer, dessen Kugel mit einem Messingdraht umwunden war, in eine Mischung von 10 Theilen Wasser und 1 Theil salpetriger Säure von 13°. Trotz der heftigen Gasentwicklung, die bereits mehrere Minuten hindurch gedauert hatte, stieg das Thermometer nicht im geringsten. Ich glaubte sogar ein Sinken von einigen Zehntheilen eines Grades wahrzunehmen. Es ist klar, dass unter diesen Umständen eine Wärmeentwicklung hätte stattfinden müssen, wenn die Oxydation des Messingdrahtes die Hauptursache des erzeugten Salpetergases gewesen wäre. Aber der schlagendste Beweis, dass die Zersetzung des grössten Theils der salpetrigen Säure nicht auf chemischem Wege vor sich geht und dass sie nicht der Oxydation der Metalle zugeschrieben werden muss, scheint mir aus folgendem Umstande hervorzugehen: nämlich, dass die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Oxydes durchaus nicht mit der Menge Gas, welches sich unter dem Einflusse der Metalle bildet, im Verhältniss steht, d. h. dass die Menge des gebildeten Metalloxyds bedeutend geringer ist als diejenige, welche die Bildung des Gases erfordert, das sich durch Einwirkung der Metalle erzeugt.

Ich habe freilich darüber keine genaueren Versuche angestellt, aber die ich hierüber angestellt habe, waren hinreichend genau, um auf eine in die Augen fallende Weise das von mir oben erwähnte Missverhältniss darzuthun.

Wenn also aus dem Vorhergehenden folgt, dass ein nicht geringer Theil der in unsrer Mischung enthaltenen salpetrigen Säure sich anders als auf chemischem Wege zersetzt, unter

Einwirkung verschiedener Metalle, so muss man sich fragen, auf welche Weise die Zersetzung stattfindet. Die Antwort auf diese Frage scheint mir nicht ganz ohne Wichtigkeit für die Chemie und Physik zu sein, wie unbedeutend auch der Fall, um den es sich handelt, im übrigen erscheinen dürfte.

Obgleich es mir nicht möglich ist, das Problem zu lösen, so glaube ich doch einige Thatsachen anführen zu können, die über diesen Gegenstand Licht verbreiten.

Ich muss für das erste darauf hinweisen, dass die Bestandtheile der salpetrigen Säure, die in der Mischung enthalten sind, sich gewissermaassen in einem Zustande der Spannung befinden, von der Art, dass ein kleiner Umstand eine Reaction darin hervorbringen kann, durch die sich die Säure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt. Um meine Ansicht zu erläutern, wollen wir die in Frage stehende salpetrige Säure wie eine Verbindung von Salpetersäure und Stickstoffoxyd (2 Theile Säure und 1 Theil Oxyd) betrachten und dabei annehmen, die Stärke der chemischen Anziehung, welche die Salpetersäure auf das Stickstoffoxyd ausübt, reiche hin, um die Neigung des letztern, Gasform anzunehmen, aufzuheben; mit einem Worte, gesetzt, dass diese Anziehung durch irgend einen Umstand geschwächt wird, so kann sich das Stickstoffoxyd aus seiner Verbindung mit der salpetrigen Säure losreissen. Demnach können wir unsre Mischung mit einer gesättigten Auflösung von Kohlensäure in einer Flüssigkeit vergleichen, d. h. wir können sie betrachten wie eine Auflösung von Stickstoffoxyd in einer Mischung von Wasser und Salpetersäure. Uebt nun z. B. ein Platindraht, als ein fester Körper, den man in das mit Kohlensäure geschwängerte Wasser eintaucht, eine Capillaranziehung auf das Wasser der Flüssigkeitsschicht, welche ihn unmittelbar umgiebt, aus und schwächt so die Anziehung das Wasser für die in demselben enthaltene Kohlensäure, welche letztere Gasform annimmt; so wirkt der Platindraht auf dieselbe Weise auf die Mischung und schwächt so die Anziehung derselben für das Stickstoffoxyd. Aber die Wirkung des Platins kann sich natürlich nur auf die ihn unmittelbar umgebende und sehr dünne Flüssigkeitsschicht erstrecken, welche das Salpetergas enthält; und da, wenn die Temperatur sich nicht geändert, diese Schicht an dem Metall

haften bleibt, so kann die Capillarwirkung des letztern nur eine im Verhältniss sehr kleine Quantität salpetriger Säure zersetzen, und folglich hört die Entwicklung des Stickstoffoxyds sehr bald auf.

Es muss demnach eine andere als die angegebene physikalische Ursache stattfinden, welche bei den Metallen, die von der Salpetersäure angegriffen werden, die lebhafte und fortdauernde Gasentwicklung, von welcher die Rede ist, bedingt, weil diese Ursache bei dem Platin von keiner Wirkung ist. Diese Metalle also, wie ich schon erwähnt habe, üben auf die in der Mischung enthaltene Säure einen zersetzenden Einfluss aus; dieser ist zwar schwach, doch bilden sich in Folge desselben an dem in die Flüssigkeit getauchten Theile ihrer Oberfläche Gasblasen. Diese Gasblasen selbst nun veranlassen vorzüglich die Entwicklung des Gases, indem sie irgendwie die Zersetzung der in der Flüssigkeit enthaltenen salpetrigen Säure bewirken. Dass sich diess wirklich so verhält, beweist noch der Umstand, dass jeder feste Körper, an welchem sich atmosphärische Luft oder irgend ein Gas entwickelt und welcher übrigens in Bezug auf die Säure der Mischung durchaus neutral ist, genau auf dieselbe Weise wirkt wie diejenigen Metalle, welche von der Salpetersäure angegriffen werden. Taucht man einen kleinen Span Tannenholz in eine Mischung, z. B. von 5 Theilen Wasser und 1 Theil salpetriger Säure, so bewirkt er eine fast eben so heftige Gasentwicklung, wie ein Messing- oder Eisendraht. Selbst in den Mischungen, die eine bedeutend grössere als die angegebene Menge Wasser enthalten, ist die Wirkung des Holzes noch bemerkbar, und ist von ganz eigenthümlicher Heftigkeit, wenn die Mischungen ein wenig erhitzt werden. Vertreibt man aus dem Holze so viel als möglich die in demselben enthaltene Luft, indem man es z. B. lange Zeit im Wasser kochen lässt, so entwickelt es aus der Mischung kaum einige Spuren von Stickstoffoxyd. Ferner geht aus dem Vorhergehenden noch hervor, dass jeder feste Körper, der nicht porös ist, z. B. das Platin, in die Mischung getaucht, aus derselben Stickstoffoxyd entwickelt, nicht allein durch die Wirkung einer Capillaranziehung, sondern vorzüglich durch den Einfluss der ihm anhaftenden Luftschicht; und diese

Entwicklung ist um so beträchtlicher, je mehr die Temperatur erhöht wird.

Alle diese Umstände weisen darauf hin, dass ein fester Körper, an welchem sich irgend ein Gas entwickelt, nicht allein die Entwicklung des salpetrigen Gases unsrer Mischung, sondern überhaupt die Bildung eines jeden Gases und vorzüglich des Wasserdampfes befördere. Ueber diesen letzten Punct habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich jetzt mittheilen will, weil sie mir aus mehr als einer Rücksicht von Wichtigkeit scheinen, und weil bis jetzt meines Wissens noch niemand Bemerkungen ähnlichen Inhalts bekannt gemacht hat.

Wenn man eine Mischung von 100 Theilen Wasser und 1 Theil Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, sodann das Gefäss, welches die Mischung enthält, von dem Wärmequell entfernt und in dem Augenblicke, wo es zu kochen aufhört, ein Metall (die Drahtform ist hierzu die tauglichste), welches wie das Eisen und Zink unter dem Einflusse der Schwefelsäure das Wasser zersetzt, in die Flüssigkeit hineintaucht, so kommt dieselbe von Neuem ins Kochen, und diese Erscheinung dauert mehrere Secunden lang mit grosser Heftigkeit fort. Wendet man bei diesem Versuche einen Eisendraht an und wickelt man das eine Ende desselben, welches man in die Flüssigkeit tauchen will, in Form eines kleinen Knauls zusammen, so kommt bei gleichen Umständen das gesäuerte Wasser mit einer solchen Heftigkeit ins Kochen, dass ein Theil davon aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Bemerkenswerth ist, dass, wenn das Wasser nur $^1/_{4000}$ Schwefelsäure enthält, die Wirkung des Eisens auf dasselbe noch immer sehr bemerkbar ist. Dasselbe findet statt, wenn das Wasser statt der Schwefelsäure Chlorwasserstoff oder Salpetersäure enthält. Je mehr das Wasser Säure enthält, um so beträchtlicher ist die Bildung des Dampfes, welchen der Eisendraht erzeugt, wenn man diesen einige Augenblicke, nachdem das Kochen aufgehört hat, in die Flüssigkeit eintaucht. Taucht man aber in die sauren Mischungen Metalle ein, welche kein Wasserstoffgas entbinden und von denen man z. B. im heissen Wasser die in ihnen enthaltene Luftschicht entfernt hat, so erzeugen diese unter den oben erwähnten Verhältnissen auch nicht eine einzige Gasblase. Wasser, welches $^1/_{50}$ Salpetersäure enthält und welches beinahe kocht, kocht mit grosser

Heftigkeit, wenn es mit Eisen oder Zink in Berührung gebracht wird; weniger heftig kocht es mit Silber und gar nicht mit den Metallen, welche von der Salpetersäure nicht angegriffen werden, z. B. mit Gold und Platin. Reines Wasser, welches eben zu kochen aufgehört hat, kocht noch einen Augenblick, wenn man ein Metall oder einen anderen harten Körper hineintaucht; aber dieser letztere ist ohne Wirkung, wenn die ihm anhaftende Luftschicht entfernt ist. Das Holz wirkt mit einer ganz besondern Heftigkeit, so lange dessen Poren mit Luft angefüllt sind; aber es hat durchaus keine Wirkung mehr, sobald diese keine Luft mehr enthalten. Bringt man ein kleines Stück Kalkspath in nur sehr schwach gesäuertes, beinahe aber kochendes Wasser, so wirkt dieses wie ein Metall, welches aus demselben Wasser irgend ein Gas entwickelt. Ein anderer bemerkenswerther Umstand ist der, dass, so lange gewöhnliches Wasser noch Luft enthält, ein fester Körper, der selbst keine Luft einschliesst, wenn man ihn, unmittelbar nachdem das Wasser zu kochen aufgehört hat, eintaucht, dasselbe zu heftigem Kochen bringt. Ein Platindraht z. B., den man vorher in kochendes Wasser getaucht hat, bildet in dem Wasser, welches eben zu kochen aufgehört hat, Gasblasen; aber wenn man dieses Wasser so lange kochen lässt, bis es seiner Luft ganz beraubt ist, so bringt derselbe Platindraht nicht mehr dieselbe Wirkung hervor. Kaum nöthig ist es noch zu bemerken, dass feste, Gas entwickelnde Körper nicht allein die Verdampfung des Wassers, welches fast kocht, sondern auch des schon kochenden befördert.

Es geht demnach aus dem Vorhergehenden mit der grössten Gewissheit hervor, dass die Gegenwart eines harten Körpers, der an seiner Oberfläche irgend ein Gas entwickelt, im Wasser, das dem Siedepunct nahe ist oder denselben erreicht hat, die Verwandlung eines Theils dieses Wassers in Dampf bedingt; gerade wie derselbe Umstand in unserer Mischung die Bildung von Stickstoffoxyd veranlasste. Diese Erfahrungen erlauben auch noch folgendes weit allgemeinere Princip aufzustellen: Wenn ein fester Körper, welcher Gas entwickelt, sich in einer Flüssigkeit befindet, die entweder dem Sieden nahe ist oder eine Substanz enthält, die es durch seine Anziehungskraft verhindert, Gasform anzunehmen, so entwickelt sich in dieser Flüssig-

keit Dampf oder Gas, das sich ohnediess nicht würde gebildet haben. Dann ist es ein bekannter, leicht erklärlicher Umstand, dass Luft, welche in Wasser oder irgend eine leicht verdampfbare Flüssigkeit gebracht wird, darin die Dampfentwickelung befördert; bis jetzt aber hat man angenommen, dass sich in diesem Falle nur ein dem in das Wasser gebrachten Gase gleiches Volumen Dampf entwickeln kann. Wenn also z. B. an der Oberfläche eines in gesäuertes Wasser getauchten Eisenstabes sich ein Kubikzoll Wasserstoff entwickelt, so würde unter den günstigsten Umständen das Gas ein dem Wasserdampfe gleiches Volumen betragen. Aber die Erfahrung zeigt, dass das Volumen des Wasserstoffs, welches sich an der Oberfläche des Eisens in fast kochendem Wasser, das $^1/_{200}$ Schwefelsäure enthält, bildet, unendlich kleiner ist als das Volumen Wasserdampf, welches sich in derselben Zeit erzeugt. Die Bildung einer bestimmten Menge des letztern kann also nicht dem Umstande zugeschrieben werden, dass das Wasserstoffgas, welches sich mitten im Wasser entwickelt, der Flüssigkeit Raum zur Verdampfung giebt.

Was die eigentliche Ursache der Gas- oder Dampfentwikkelung, welche unter obigen Umständen stattfindet, betrifft, so ist es mir nicht möglich gewesen, dieselbe zu entdecken. Vielleicht ist es die nämliche, deren Wirkung eine Blase Kohlensäure, die sich mitten in einer mit dieser Substanz geschwängerten Flüssigkeit erhebt, vergrössert. Welches aber auch die Ursache der fraglichen Erscheinung sein mag, sie verdient jedenfalls eine genauere Prüfung, nicht allein wegen des besonderen Interesses, welches sie in wissenschaftlicher Hinsicht hat, sondern weil sie auch auf technische Anwendung von Einfluss sein dürften.

Ich kann nicht daran denken, genauere Versuche zu unternehmen, die in letzterer Rücksicht nöthig sein möchten, da Untersuchungen anderer Art alle meine Zeit, über die ich verfügen kann, in Anspruch nehmen. Ich wünschte daher, dass diese Untersuchungen von einem mit gründlich wissenschaftlichen Kenntnissen ausgerüsteten technischen Chemiker unternommen würden.

3) *Harzblasen.* *)

Morey zu Oxford in Nordamerika hat vor längerer Zeit in Silliman's Journale mitgetheilt, dass ein kleines Mädchen die Entdeckung gemacht, gemeines erwärmtes Harz wie Seifenwasser in grosse hohle Kugeln auszublasen. Diese Entdekkung scheint zwar ganz geringfügig, aber sie dürfte dennoch wohl in mancher Beziehung, ähnlich wie die der Seifenblasen, von wissenschaftlichem Interesse sein und vielleicht einer nützlichen Anwendung nicht ganz ermangeln; man denke nur an die Seifenblasen Newton's. Um solche Harzblasen anzufertigen, heisst es in jenem Journale, solle man eine kupferne Röhre oder ein irdenes Pfeifenrohr in geschmolzenes, doch nicht zu sehr erhitztes Harz eintauchen, es sodann aus der flüssigen Masse wieder hervorziehen und mit gewisser Vorsicht in dasselbe blasen. Auf diese Weise liessen sich Harzblasen von mehreren Zollen im Durchmesser gewinnen und viele Jahre hindurch unverändert aufbewahren. Was nun das Aufschwellenlassen der Harzmasse bis zu einem gewissen Umfange betrifft, so verhält es sich damit ganz so, wie eben bemerkt wurde; aber von einem Aufbewahren solcher Blasen kann gar nicht die Rede sein, indem ich fand, dass Blasen, selbst von ganz geringem Durchmesser, sobald sie dem Blasrohre entfielen, augenblicklich zerplatzten und weder durch eine untergelegte glatte Holzplatte noch durch ein untergesetztes, mit Wasser gefülltes Gefäss vor dem Zerstäuben gesichert werden konnten. Es ward mir aber leicht, ein Mittel ausfindig zu machen, diesem plötzlichen Zerfallen der Blasen vorzubeugen. Mein Verfahren besteht in Folgendem: Man schmelze 8 Gewichtstheile Colophonium mit 1 Gewichtstheil gereinigtem Leinöl in einer Blech- oder Porcellanschale, am besten im Wasserbade, d. h. man erhitze sie ungefähr bis auf + 78° Reaum., erhalte sie fortwährend in dieser Temperatur und verfahre dann damit gerade so als ob man es mit Seifenwasser zu thun habe. Den kleinen Handgriff, die nicht selten bis zu der Grösse eines Strausseies und darüber anschwellenden überaus durchsichtigen Blasen von dem thönernen Pfeifenkopfe zu tren-

*) Aus R. Böttger's Beiträgen zur Physik und Chemie. Frankf. a. M. bei Brönner. 1838.

nen, wird ein Jeder, der nur erst einige Versuche damit wird angestellt haben, leicht aufzufinden wissen. Um nun die aus dem kleinen Blasrohre oder der Thonpfeife hervortretenden Harzbälle vor dem Zerplatzen zu schützen, bedarf es nur eines untergelegten schwach mit Lycopodium bestreueten Bogens Papier; auch mittelst einer blank polirten Holzplatte erreicht man schon in den meisten Fällen seinen Zweck, nicht aber, wenn man die Blasen auf eine Wasserfläche, auf der sie zusammengedrückt zu werden pflegen und eine halbkugelförmige Gestalt annehmen, fallen lässt. Das Anfertigen dieser Harzblasen gewährt wirklich einen ganz besondern Reiz, ein Vergnügen, dem man gern ein Stündchen opfert. Am schönsten nehmen sich die Blasen aus, wenn man sie bei Sonnenschein von einer gewissen Höhe, etwa vom dritten oder vierten Stockwerk aus, auf die Erde fallen lässt; hierbei hat man nie zu befürchten, dass sie jemals, bevor sie die Erde erreichen (wie diess bekanntlich bei den Seifenblasen oft zu geschehen pflegt), platzen. Für die pneumatische Chemie dürften diese Blasen ebenfalls eine recht gute Acquisition sein; sie lassen sich nämlich mittelst einer mit einem Hahn versehenen, mit Knallgas gefüllten Thierblase ebenfalls leicht anfertigen und dann in diesem Zustande so zu sagen als Knallwürste lange Zeit aufbewahren, ohne dass man durch die überaus dünnen und durchsichtigen Wände derselben ein Entweichen des Gases zu befürchten hätte, und eben deshalb verdienen sie, und auch schon wegen ihrer Wohlfeilheit und Gefahrlosigkeit beim Zerplatzen, in dem Versuche, um die explosive Eigenschaft des Knallgases zu zeigen, vor den Thierblasen und den Caoutchukballons den Vorzug.

---

4) *Uranoxyd aus der Pechblende.*

Von

A. Werner.

Acht Theile sehr fein gepulverte Pechblende werden mit 9 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt. Die Mischung erfordert einige Vorsicht, denn die Masse wird leicht

klümprig, hart und schäumt stark; man bewirkt sie am besten in einem geräumigen Gefässe, in dem man die Säure in ununterbrochenem schwachem Strome zusetzt und mit einer eisernen Pistille tüchtig umrührt. Jetzt stellt man das Gefäss mit der Mischung einige Tage lang an einen mässig warmen Ort und rührt von Zeit zu Zeit um; die Masse wird, indem die Schwefelsäure Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dünnflüssiger und nimmt eine grauweisse Farbe an. Man dampft dann in einem am besten gusseisernen Gefässe entweder im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornsteine bis zur Trockne ab, lässt die bröcklige Masse fein zerstossen und erhitzt sie neuerdings bei gesteigerter Temperatur so lange als sich noch überschüssige Säure entbindet und die Masse eine schmuzig röthlichgelbe Farbe angenommen, wobei sie immerwährend umgerührt wird. Unumgänglich erforderlich ist die möglichst feine Zertheilung der Pechblende, wenn sie vollkommen aufgeschlossen werden soll. Nach dem Erkalten wird die geglühte Masse zu wiederholten Malen kochend ausgelaugt und der Rückstand gut ausgewaschen. Die geklärte vom Bodensatze getrennte Lauge ist grünlich-gelb, sie wird mit Hydrothionsäure vollkommen gesättigt, wozu man sehr wenig braucht, da die meisten der fremden Metalle theils an Schwefelsäure gebunden unlöslich zurückbleiben, theils durch das Rösten einen Theil der Säure verlieren und als basische Salze ebenfalls abgeschieden werden. Nachdem sich die Auflösung geklärt, wird sie von den Schwefelmetallen abfiltrirt, zum Kochen erhitzt und darin so lange erhalten, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden, worauf sie von vielleicht entstandenem Satze getrennt, neuerdings eine Weile gekocht wird, indem etwas weniges an Schwefelsäure zugesetzt worden. Nach dem Erkalten wird die reine Flüssigkeit, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak vermischt, bis der Anfangs entstandene Niederschlag sich wieder grösstentheils gelöst und selbiges in geringem Ueberschusse vorwaltet. Man lässt dann längere Zeit hindurch die Lauge unter oftmaligem Umrühren stehen, trennt sie zuletzt vom Niederschlag, den man einigemale auswäscht. Sie wird nun zur Verjagung des kohlensauren Ammoniaks gekocht, das niedergeschlagene Oxyd gut ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Es stellt so ein sehr zartes, intensiv lebhaft gelbes, feinkörniges Pulver dar. Mutterlauge und Abwaschwasser geben durch Abdampfen schwefelsaures Ammoniak.

Auch mit doppeltschwefelsaurem Natron, Rückstand der Salpetersäure-Bereitung, kann man die Pechblende vollständig aufschliessen und dabei folgendermaassen verfahren: 1 Theil Pechblende wird mit 5 Theilen doppeltschwefelsaurem Natron bis zum ruhigen Flusse geschmolzen, die erkaltete grünlichgelbe Masse zerstossen, kochend ausgelaugt. Die Flüssigkeit wird mit Hydrothionsäure behandelt, gekocht, filtrirt, neuerdings mit etwas Salpetersäure gekocht und erkaltet mit Ammoniak in geringem Ueberschusse niedergeschlagen. Der gewaschene Niederschlag wird in kohlensaurem Ammoniak gelöst, einige Zeit kalt digerirt, dann die rein gelbe Flüssigkeit abfiltrirt und zur Verjagung des kohlensauren Ammoniaks gekocht; übrigens wird wie oben verfahren.

---

5) *Ueber die Dispersion der Gase.*

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 559.)

Folgender Versuch ist kürzlich von Professor Draper vom Hampden Sidney College in Virginien angestellt und von ihm mitgetheilt worden. Er bietet eine gute Erläuterung der Endosmose der Gase dar und kann recht wohl in Vorlesungen angestellt werden.

Man nehme ein Fläschchen von 2 Unzen mit einer weiten Oeffnung, und nachdem man Wasser in Seife bis zur Consistenz klebrigen Schaumes aufgelöst hat, tauche man einen Finger in dieselbe und bringe ihn über die Oeffnung der Flasche. Dadurch wird ein dünnes ebenes Häutchen über dieselbe ausgebreitet zurückgelassen werden. Man stelle darauf über das Fläschchen eine Glocke mit Stickstoffoxydulgas, und binnen einigen Secunden hat das Häutchen nicht mehr seine ebene Beschaffenheit, es wird convex und nach Verlauf von anderthalb oder zwei Minuten bildet es den grössern Theil einer Kugel von zwei Zoll im Durchmesser, mit glänzenden Farben spielend.

Die ausserordentliche Geschwindigkeit, mit der Gase durch

Wasserhäutchen hindurchgehen, hat demselben Chemiker ein gutes Verfahren dargeboten, den Zustand des Gleichgewichts und das Gesetz des Durchganges der Gase zu bestimmen. Eine Reihe von Abhandlungen, die während des vorigen und jetzigen Jahres dem amerikanischen Journal Medical science und dem Journal of the Franklin Institute mitgetheilt wurden, enthalten eine Entwicklung dieser Gesetze. Eine Erläuterung aus diesen Untersuchungen wird eine Vorstellung von ihren Resultaten geben.

In einem Raume, der 190 Maass Stickstoff enthielt, wurde eine Seifenblase ausgespannt, die 190 Maass Stickstoffoxydulgas enthielt. Die Blase sank mit grosser Schnelligkeit zusammen und es ergab sich, dass nach Verlauf von drei Minuten ihr Inhalt 35 Maass war, während der Raum um sie herum 341 Maass enthielt. Nach angestellter Analyse fand sich, dass die Zusammensetzung des innerhalb und ausserhalb der Blase befindlichen Gases einerlei war, indem die eine Hälfte Stickstoffoxydulgas und die andere Stickstoff war.

Dadurch, dass auf diese Weise der Inhalt der Blasen und des um sie befindlichen Raumes gemessen und analysirt wurde, ergab sich als allgemeines Gesetz des Gleichgewichts, dass die Bewegung erst aufhöre, wenn die chemische Zusammensetzung auf beiden Seiten der Scheidewand gleich geworden war.

Ueb

Läng
Oele
vorbri
felsaur
terbuch
und C
gen üb
beschä
Versuc
Abhan
ducte,
die Oe
ger Sä
Fettsc
Wahrs
tersuch
meiner
dass i
gen ü
die of
chende
I
der Se
in der
kung
führen
gleiche
Journ

Organische Chemie.

I.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele.

Von

Edmond Fremy.

(Ann. de chim. et phys. Juin 1837.)

§. 1.

Längst schon weiss man, dass die Schwefelsäure auf die Oele einwirkt, und eine Art von Verseifung derselben hervorbringt. Man hat sogar das Product dieser Einwirkung schwefelsaure Seife genannt. So spricht Macquer in seinem Wörterbuche der Chemie von schwefelsaurer Seife. Braconnot und Caventou haben sich auch mit interessanten Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf fettige Körper beschäftigt; indess verdankt man vor Allen Chevreul positive Versuche über diesen Gegenstand. Chevreul hat in seiner Abhandlung über die fettigen Körper die verschiedenen Producte, welche die Schwefelsäure durch ihre Einwirkung auf die Oele bildet, beschrieben; er spricht von der Bildung fettiger Säuren und einer Verbindung der Schwefelsäure, welche er Fettschwefelsäure (acide sulfoadipique) nennt, so wie von der Wahrscheinlichkeit, dass sich Glycerin bilde. Chevreul's Untersuchungen über diesen Gegenstand haben mich Anfangs bei meinen Versuchen sehr unterstützt; aber vorzüglich dadurch, dass ich der Methode, die er in seinen trefflichen Untersuchungen über die fettigen Körper einschlug, folgte, überwand ich die oft zahlreichen Schwierigkeiten, die mir die zu untersuchenden Körper verursachten.

Ich werde in dieser Abhandlung nur von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele sprechen und ich beabsichtige, in der Folge die übrigen fettigen Körper derselben Einwirkung zu unterwerfen; die von mir bereits angestellten Versuche führen aber darauf hin, dass fast alle fettigen Körper sich auf gleiche Weise wie die Oele gegen Schwefelsäure verhalten.

Ich habe gefunden, dass fast alle der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzten vegetabilischen Oele dieselben Resultate gaben; vorzugsweise wandte ich das Olivenöl und Süssmandelöl bei meinen Untersuchungen an.

Bevor ich jedoch von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oele spreche, halte ich es für nöthig, an die Zusammensetzung des Oels zu erinnern; ich nehme das Olivenöl als Beispiel.

Aus den Versuchen, welche man über die Verseifung der Oele angestellt hat und die ich mit aller Sorgfalt wiederholt habe, geht hervor, dass sich durch Einwirkung der Basen auf die Oele nur Margarinsäure, Oelsäure und Glycerin erzeuge; man muss also hiernach annehmen, dass das Oel aus Olein und Margarin besteht, und man kann nach Analogie des Stearins das Oel als eine Verbindung von margarinsaurem und oleïnsaurem Glycerin ansehen.

Hieraus wird es, glaube ich, sehr leicht sein, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Olivenöl zu verstehen.

§. 2.

Wirkung der Schwefelsäure auf das Olivenöl.

Wenn man Olivenöl mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure behandelt und das Gefäss, in welchem man den Versuch vornimmt, sorgfältig mit einer Kältemischung umgiebt, um die Temperaturerhöhung zu verhindern, und überhaupt die Säure vorsichtig hinzugiesst, so wird die Masse nach einigen Minuten, nachdem sie sich sehr schwach gefärbt hat, klebrig und die Einwirkung ist dann beendigt.

Ich habe oft mit 3 bis 4 Pfund Olivenöl gearbeitet, aber in diesem Falle goss ich die zur Herstellung der Verbindung nöthige Schwefelsäure nur in kleinen Antheilen zu, und zwar so, dass ich allemal einige Minuten dazwischen vergehen liess. Bei diesen Vorsichtsmaassregeln entwickelte die Masse nicht die geringste Spur von schwefliger Säure.

Damit nun die Einwirkung möglichst gut von Statten gehe, muss man die Schwefelsäure 24 Stunden lang in Berührung mit dem Oele lassen; in der Folge wird man einsehen, dass diese Vorsichtsmaassregel unumgänglich nothwendig ist.

Die Schwefelsäure bestimmte durch ihre Anwesenheit Anfangs die Zersetzung des Margarins, das in dem Oele enthalten

ist, in seine näheren Bestandtheile, nämlich in Margarinsäure und in Glycerin, dann verband es sich mit diesen Körpern und bildete zwei Säuren, die Margarin- und die Glycerinschwefelsäure; das Oleïn scheint sich Anfangs ganz und gar mit der Schwefelsäure zu verbinden und so eine doppelte Säure zu bilden, welche aus Oleïn- und Schwefelsäure besteht; aber wenn man, wie schon oben erwähnt, die Säure 24 Stunden lang auf das Oel wirken lässt, so zersetzt sich endlich die Verbindung der Schwefelsäure und des Oleïns von selbst in Oleïnschwefelsäure, d. h. in eine Verbindung der Schwefelsäure und Oleïnsäure und in Glycerinschwefelsäure.

Demnach bildet die Schwefelsäure durch ihre Einwirkung auf das Olivenöl 3 Säuren, Margarinschwefelsäure, Oleïnschwefelsäue und Glycerinschwefelsäure.

Ich werde im Verlaufe dieser Abhandlung zeigen, welches die wahrscheinliche Zusammensetzung der Margarin- und Oleïnschwefelsäure sei; bekanntlich hat Pelouze in einer seiner letzten Arbeiten mit vieler Sorgfalt die Glycerinschwefelsäure untersucht, die er durch Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure erhielt.

Die Oleïn- und Margarinschwefelsäure sind im Wasser löslich, aber ein Uebermaass von Schwefelsäure macht sie völlig unlöslich; wenn man also die ölige Substanz mit ihrem doppelten Volumen Wasser behandelt, so kommen sofort beide Säuren, die Margarin- und Oleïnschwefelsäure in syrupartiger Gestalt auf die Oberfläche, da sie im Wasser, welches mit einem Uebermaass von Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure geschwängert ist, unlöslich sind; wenn man dieses Wasser mit kohlensaurem Kalke sättigt, erhält man sofort glycerinschwefelsauren Kalk, der alle die Eigenschaften, die Pelouze an diesem Salze wahrnahm, zeigte. Ich selbst betrachte diese Darstellungsweise als eine der besten, um glycerinschwefelsauren Kalk in grosser Menge zu erhalten.

Wenn man nun diese beiden Säuren, die Margarin- und Oleïnschwefelsäure, hinwegnimmt, so ist es gut, sie noch mit ein wenig Wasser auszuwaschen, um sie von ihrem Uebermaass an Schwefelsäure zu reinigen.

§. 3.

Ueber die Margarin- und Oleïnschwefelsäure.

Man wird natürlich leicht begreifen, dass ich hier nur die Eigenschaften dieser Säuren in ihrer Mischung darstellen kann; denn ihre Trennung wird durch die grosse Leichtigkeit, mit der sie sich zersetzen, beinahe unmöglich gemacht. Ich werde in der Folge dieser Abhandlung die Zusammensetzung von der einen geben, welche ich unmittelbar durch Verbindung einer Fettsäure mit Schwefelsäure erhalten habe. Die Margarin- und Oleïnschwefelsäure sind im reinen Wasser und Alkohol löslich, sie scheinen nur schwierig zu krystallisiren. Ihre wässrige Auflösung schmeckt erst ölig, sodann sehr bitter. Sie bilden mit Kali, Natron und Ammoniak in Alkohol und Wasser lösliche Salze; die andern Salze sind in Wasser gar nicht, in Alkohol nur wenig löslich.

Ich habe weiter oben gesagt, dass das Wasser die Oleïn- und Margarinschwefelsäure sehr leicht auflöst; doch wirkt endlich das Wasser auch auf ihre Bestandtheile ein und bringt die Zersetzung derselben zuwege.

Doch bevor ich die Eigenschaften der Körper angebe, die durch Zersetzung der Margarin- und Oleïnschwefelsäure in Wasser entstehen, dürfte es zweckmässig sein, im voraus auf die Erscheinungen Rücksicht zu nehmen und in einigen Worten die ziemlich zusammengesetzten Wirkungen zu berühren, welche jene Zersetzungen uns darbieten; ich glaube, dass die vorläufige Auseinandersetzung der von mir beobachteten Erscheinungen viel dazu beitragen wird, dieselben mit Leichtigkeit zu übersehen. Ich habe oben gesagt, dass Oel, welches mit Schwefelsäure behandelt wird, als eine Mischung aus Oleïn-, Margarin- und Glycerinschwefelsäure betrachtet werden kann.

Die Margarinschwefelsäure kann durch ihre Zersetzung drei feste Fettsäuren bilden. Die erste hat man Metamargarinsäure genannt; sie hat in ihren Salzen genau dieselbe Zusammensetzung als die Margarinsäure. Die zweite kann ihrer Zusammensetzung nach durch Margarinsäure, verbunden mit 2 Atomen Wasser, dargestellt werden; ich nenne sie Hydromargaritinsäure. Die dritte endlich muss betrachtet werden als eine Verbindung der beiden genannten Säuren; sie wird demnach dar-

gestellt durch Margarinsäure, verbunden mit 1 Atom Wasser; ich nenne sie Hydromargarinsäure.

Das also, was ich Margarinschwefelsäure genannt habe, ist eine wirkliche Mischung von Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure, welche mit Schwefelsäure verbunden sind. Wenn man diess als festgestellt annimmt, so wird man sehr leicht begreifen, wie ich jene 3 Säuren erhalten konnte. Es zersetzt sich nämlich die Verbindung von Schwefelsäure und Metamargarinsäure in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, während die Verbindung von Schwefelsäure und Hydromargaritinsäure sich im Wasser lange erhalten kann, ohne sich zu zersetzen. Man begreift, dass, wenn eine Mischung jener beiden Säuren, d. h. also, wenn Margarinschwefelsäure gegeben ist und man diese in Wasser auflöst, alles, was sich bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidet, Metamargarinsäure sein muss. Wenn sodann die Margarinschwefelsäure keine Metamargarinsäure mehr giebt, so ist der Rückstand nichts anderes als eine Verbindung von Hydromargaritin- und Schwefelsäure. Wasser von gewöhnlicher Temperatur bewirkt keine Zersetzung dieses Products, aber bei einer Temperatur von + 100° bewirkt es dieselbe augenblicklich und giebt Hydromargaritinsäure. Will man Hydromargarinsäure erhalten, d. h. eine Verbindung von beiden Fettsäuren, von denen ich eben gesprochen habe, so muss man die Margarinschwefelsäure in Wasser auflösen und sogleich die Flüssigkeit ins Kochen bringen; in diesem Falle scheiden sich die beiden Säuren, die Metamargarin- und Hydromargaritinsäure aus und bilden die Hydromargarinsäure. Die Oleïnschwefelsäure bildet durch ihre Zersetzung in Wasser nur zwei flüssige Säuren. Die eine erhält man durch die Zersetzung der Oleïnschwefelsäure im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; diese Säure habe ich Metaoleïnsäure genannt. Die andre gewinnt man, wenn man die Oleïnschwefelsäure kochen lässt, die keine Metaoleïnsäure mehr absetzt. Diese letztere habe ich Hydrooleïnsäure genannt. Bei der gleichzeitigen Zersetzung einer Verbindung von Margarinschwefelsäure und Oleïnschwefelsäure schlägt sich die Metamargarinsäure immer mit der Metaoleïnsäure und die Hydromargaritinsäure mit der Hydrooleïnsäure nieder. Ich habe bis jetzt noch keine Verbindung von Metaoleïnsäure und Hydrooleïnsäure, welche der Hydromargarinsäure entspräche, er-

halten können. Ich gehe nun auf die nähere Betrachtung der Säuren, deren Bildung ich so eben auseinandergesetzt habe, über und werde bei denen beginnen, welche sich in kaltem Wasser bilden; diess sind die Metamargarinsäure und Metaoleïnsäure.

§. 4.

Metamargarin- und Metaoleïnsäure.

Da diese beiden Säuren aus der gleichzeitigen Zersetzung der Margarinschwefelsäure und der Oleïnschwefelsäure entstehen und da übrigens die Metaoleïnsäure die Eigenschaft besitzt, eine gewisse Menge von Metamargarinsäure aufzulösen, so begreift man leicht, dass sie auf das innigste gemischt sein müssen und dass man sie zuvörderst von einander scheiden muss. Zuerst unterwirft man sie dem Pressen, welches natürlich nur eine unvollkommene Scheidung bewirkt; die feste Masse, aus Metamargarinsäure mit etwas Metaoleïnsäure bestehend, behandelt man mit 36grädigem Alkohol. Die Metamargarinsäure löst sich in demselben sehr leicht auf, vorzüglich bei erhöhter Temperatur, während die Metaoleïnsäure sich nur in sehr geringer Menge in demselben auflöst. Indem man nun die Metamargarinsäure mehreremale aus der alkoholischen Auflösung herauskrystallisiren lässt, erhält man sie vollkommen rein. Die Metaoleïnsäure kocht man wiederholt mit Alkohol aus, der nur sehr wenig davon auflöst; dann setzt man sie einer Temperatur von einigen Graden unter Null aus und scheidet so die letzten Spuren der Metamargarinsäure, die sie noch enthält, ab.

Diese so gereinigten Säuren haben folgende Eigenschaften.

§. 5.

Metamargarinsäure.

Die Metamargarinsäure ist weiss, unauflöslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber auflöslich und kann aus dieser Auflösung in warzenförmigen Krystallen anschiessen; sie scheidet sich bisweilen aus concentrirter Auflösung in glimmerartigen und glänzenden Flittern aus; diese Art der Krystallisation ist schwer zu erhalten.

Ihr Schmelzpunct lag bei + 50°.

Noch muss ich erwähnen, dass ich die Schmelzpuncte immer da annahm, wo der Körper aus dem flüssigen Zustande

in den festen übergeht. Ich brauche von den Vortheilen nicht zu sprechen, welche diese Art des Verfahrens vor den übrigen voraus hat, seitdem Chevreul diese angewendet hat.

Wenn man die geschmolzene Matamargarinsäure langsam erkalten lässt, so krystallisirt sie in durcheinandergeflochtenen und durchsichtigen Nadeln von geringer Härte.

Wenn man sie der Destillation unterwirft, so verflüchtigt sie sich, indem sie dabei Zeichen einer theilweisen Zersetzung giebt.

Die Metamargarinsäure zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Angewandte Substanz	0, Gr. 214	0, Gr. 257
Wasser	0, „ 244	0, „ 271
Kohlensäure	0, „ 580	0, „ 645.

Hiernach erhält man in hundert Theilen:

	I.	II.	Atome.		Theorie.
C	74,906	75,2	C^{35}	C	75,109
H	12,650	12,6	H^{70}	H	12,262
O	12,444	12,2	$O^{4\frac{1}{2}}$	O	12,629
	100,000	100,0			100,000.

Man sieht, dass die Metamargarinsäure im krystallisirten Zustande ein halbes Atom Wasser mehr enthält als die krystallisirte Margarinsäure, deren Formel bekanntlich folgende ist C^{35} H^{69} O^4*).

Indem sich die Metamargarinsäure mit Basen verbindet, verliert sie ihre anderthalb Atome Krystallwasser und zeigt dann in den Salzen genau dieselbe Zusammensetzung als die wasserfreie Margarinsäure.

Ich habe die Zusammensetzung der Metamargarinsäure in ihren Salzen durch Analysen von metamargarinsaurem Blei und Silber bestimmt; 3 von diesen Analysen will ich hier anführen.

	I		II	III
Bleisalz	0,294	Silbersalz	0,361	0,271
Gebundene Säure	0,224	Gebundene Säure	0,258	0,190

*) Ich erstaunte, dass die Säure anderthalb Atome Krystallisationswasser zurückhielt; indem ich glaubte, dass diess von der Gegenwart eines fremden Körpers herrührte, reinigte ich die Metamargarinsäure durch verschiedene Mittel; aber es war mir unmöglich, eine Metamargarinsäure zu erhalten, welche 76 p. C. Kohle enthielt, wie die krystallisirte Margarinsäure.

Kohlensäure	0,637	Wasser	0,310	0,225
Wasser	0,262	Kohlensäure	0,733	0,534.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	Atome.		Theorie.
C	78,6	78,6	77,6	C^{35}	C	78,840
H	12,9	12,9	13,1	H^{76}	H	12,320
O	8,5	8,5	9,3	O^{3}	O	8,840
	100,0	100,0	100,0			100,000.

Um einigermaassen die Analyse zu controliren, erhitzte ich vorsichtig die Metamargarinsäure mit pulverisirter Bleiglätte, indem ich sorgfältig, wie Chevreul angiebt, durch beständiges Umrühren mit einem gewogenen Platindraht die Oberfläche erneuerte. Auf diese Weise habe ich das Resultat gewonnen, dass die Metamargarinsäure, während sie sich mit Basen verbindet, anderthalb Atome Wasser verliert. Diese Erfahrung ist nach meiner Ansicht von der grössten Wichtigkeit und sollte jedesmal benutzt werden, so oft man die Säure ohne Zersetzung mit Bleiglätte schmelzen kann; denn sie giebt mit grosser Genauigkeit die Menge Wasser, welche eine Säure verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet. In dem Falle, dass eine Fettsäure, wenn sie sich mit Basen verbindet, eine bestimmte Menge Wasser zurückbehält, welches in die Verbindung der Salze mit eingeht, als spiele es die Rolle einer Basis, würde die Analyse die Zusammensetzung der wasserfreien Säure nicht angeben können. In der Folge dieser Abhandlung werde ich Gelegenheit haben, über die Fettsäuren zu sprechen, bei denen dieser Fall eintritt und für welche diese Behandlungsweise, welche bekanntlich Chevreul immer angewendet hat, unerlässlich wird. Das Atomgewicht der Metamargarinsäure bestimmte ich durch die Analyse der neutralen Silber-, Blei- und Barytsalze und fand dasselbe = 339,35.

Es verhält sich also in den neutralen metamargarinsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem Sauerstoff der Säure wie 1 : 3.

Ich muss hier auf einige Betrachtungen über die Sättigungscapacität dieser Säure eingehen und auf die Methoden, die ich, um sie zu bestimmen, angewendet habe. Ich habe mir zuvörderst Baryt- und Kalksalze direct verschafft, indem

ich die Säure mit Baryt- und Kalkwasser erhitzte, wobei ich den Weg verfolgt habe, den Chevreul in seiner Abhandlung über die fetten Körper angiebt. Diese Behandlungsweise gewährt mehrere Vortheile, wenn das Atomgewicht einer Säure bestimmt werden soll, welche, wie die Metamargarinsäure, unter diesen Umständen keine basischen Salze bildet.

Man müsste sonst die Salze durch doppelte Zersetzung darstellen, und man würde dann leicht saure Salze fällen, die durch die Wirkung der angewandten Auflösungsmittel auf die löslichen metamargarinsauren Kali- und Natronsalze entstünden, mit welchen man die Fällung bewirkte, oder auch wohl Salze mit überschüssiger Base, wenn die löslichen metamargarinsauren Salze überschüssiges Alkali enthielten.

Ich glaube schliesslich, dass die Untersuchung des metamargarinsauren Kalkes vollkommen die Art und Weise der Zersetzung erklären wird, welche die Salze in diesem Falle erfahren können.

Wenn man Metamargarinsäure mit Kali, das in einer geringen Menge Wasser aufgelöst ist, behandelt und das Salz vorsichtig kochen lässt, so wird die Masse ganz durchsichtig; es wurde dabei so viel Kali angewandt, dass die wässrige Auflösung des Salzes auf Lackmus eine deutliche alkalische Reaction hervorbrachte.

Wenn man nun das auf diese Weise gebildete metamargarinsaure Kali in kochenden Alkohol bringt, so löst es sich in demselben auf und bildet beim Erkalten körnige und ziemlich harte Krystalle. Dieses Salz ist in heissem Wasser löslich, jedoch nur wenig löslich in kaltem.

Die Analyse dieses metamargarinsauren Salzes zeigte, dass es aus einem Atom Kali und einer Menge Säure = 6783 gebildet ist. Es gilt nun zu bestimmen, ob dieses Salz neutral oder sauer ist.

Die Umstände seiner Erzeugung in einer alkalischen Auflösung möchten zu der Ansicht führen, das Salz müsse als gesättigt von seiner Basis angesehen werden.

Um diese Frage zu erledigen, muss ich mich auf die wichtigen Betrachtungen beziehen, welche in dem Werke von Chevreul über die Farbenchemie mitgetheilt sind und welche sich auf die Wirkung der Salze auf die Pigmente und auf

die Zersetzung, welche die Auflösungsmittel hervorbringen, beziehen.

Die Metamargarinsäure, auf die vorstehende Methode bereitet, löst sich in Alkohol auf.

Diese Auflösung in Verbindung gebracht mit Lackmustinctur, röthet diese ziemlich merklich; wenn sodann ein wenig Wasser hinzugegossen wird, so verschwindet die rothe Farbe und die Flüssigkeit wird wieder blau.

Man wird sich ohne Zweifel erinnern, dass das doppelt margarin-, stearin- und oleïnsaure Kali und Natron diese Eigenschaft ebenfalls besitzen. Chevreul erklärt diese Erscheinung auf folgende Weise:

Wenn die sauren Salze in ihrer alkoholischen Auflösung mit Lackmus in Berührung gebracht werden, so nehmen sie diesem letzteren das Alkali, welches es enthält, und färben es roth; giesst man eine bestimmte Menge Wasser in die Flüssigkeit, so entzieht das Lackmus dem Salze sein Alkali wieder und wird blau.

In dem Falle, der mich beschäftigt, ist es deutlich, dass das metamargarinsaure Kali auf das Lackmus dieselben Wirkungen hervorbringt, wie das doppelt stearin-, margarin- und oleïnsaure Kali, und dass man es als ein saures Salz ansehen muss, weil es Alkali wieder annimmt, wenn man es mit einem Körper in Berührung bringt, der an ihn solches abtreten kann, wie das Lackmus; nach diesem ersten Versuche kann man das metamargarinsaure Salz als saures betrachten.

Dieses Salz, mit Bleiglätte erhitzt, lässt eine merkliche Menge von Wasser fahren; dieser Versuch ist nicht ohne Einfluss auf die Lösung der Frage, die uns beschäftigt; denn fast alle bekannten sauren Salze enthalten eine gewisse Menge Wasser.

Endlich, um zu sehen, ob es mir möglich wäre, ein neutrales metamargarinsaures Kali darzustellen, that ich Kali im Uebermaass hinzu; es gelang mir diess, indem ich die Metamargarinsäure mit einem Uebermaass von Kali erhitzte hierauf das Salz durch kleine Mengen von Alkohol abschied; man erhält hierauf ein Salz, das sich immer als Gallerte aus seiner Auflösung niederschlägt. Nachdem ich nun das Salz gereinigt und analysirt hatte, fand ich die Zusammensetzung

eines metamargarinsauren Salzes, welches aus 1 Atom Kali und einer Menge Säure bestand = 3393,5.

Man muss also das Salz als ein neutrales betrachten; es hat übrigens eine starke alkalische Reaction.

Man sieht hieraus, dass die Atomgewichte der Metamargarinsäure und Margarinsäure genau dieselben sind, aber dass die erstere weit leichter saure Salze bildet als die Margarinsäure.

Ich glaube bei diesen Betrachtungen etwas verweilen zu müssen, um zu zeigen, von welcher Wichtigkeit in gewissen Fällen die Beobachtungen sein können, welche Chevreul über die Anwendung der Pigmente und über die Zersetzung gewisser Salze in ihren Auflösungen gemacht hat. Denn um die Verbindungen der Metamargarinsäure durch doppelte Zersetzung darzustellen, hätte ich, wenn ich das Kalisalz, welches aus einer alkalischen Auflösung herauskrystallisirt, angewendet hätte, das Atomgewicht der Metamargarinsäure auf das Doppelte der Zahl, welche sie wirklich giebt, feststellen müssen, während die auf directem Wege durch Sieden der Säure mit überschüssigem Kalk und Baryt dargestellten Salze unmittelbar das Atomgewicht der Säure geben.

Indem ich nun bemerkte, mit welcher Leichtigkeit das metamargarinsaure Kali durch ein wenig Alkohol in ein saures Salz zersetzt wurde, so hielt ich es nicht für uninteressant, zu prüfen, auf welche Weise eine grosse Menge Alkohol auf dasselbe einwirken würde.

Wenn man das doppelt metamargarinsaure Kali in 500 Theilen Alkohol auflöst und in diese Flüssigkeit kleine Mengen von Wasser giesst, so bildet sich ein perlmutterglänzender Niederschlag, der nichts anderes als reine Metamargarinsäure ist. Die alkoholische Flüssigkeit enthält nur Kali mit unmerklichen Spuren von Säure.

Dieser Versuch, wenn ich mich nicht irre, reiht sich an die, welche Chevreul über das margarinsaure und stearinsaure Kali angestellt hat und welche den ganzen Einfluss der Auflösungsmittel auf die Zusammensetzung der Salze beweisen, welche in gewissen Fällen die gegenseitige Verwandtschaft einer Säure zu einer Basis so abändern, dass oft eine geringe Verwandtschaftskraft die Trennung bewirkt.

In dem Versuche, von dem ich eben gesprochen habe, scheint die grosse Menge Alkohol die Verwandtschaft der Metamargarinsäure zum Kali so geschwächt zu haben, dass die Unauflöslichkeit der Säure in Wasser die völlige Zersetzung des Salzes bewirkt hat.

Man könnte leicht denken, dass die geringe Menge Wasser, welches man in die alkoholische Auflösung des Salzes gethan hat, dasselbe zersetzt hätte; aber dem ist nicht so; denn ich löste das doppelt metamargarinsaure Kali ungefähr in 100 Theilen Wasser auf; die Zersetzung des Salzes geschah erst nach einigen Tagen, und es zersetzte sich in diesem Falle die Verbindung des metamargarinsauren Salzes in Kali und in ein noch mehr saures Salz, das sich niederschlug. Das doppelt metamargarinsaure Natron bildet sich eben so wie das doppelt metamargarinsaure Kali; es krystallisirt auch in harten Körnchen, die in nichts den gewöhnlichen Fettsalzen gleichen. Eben so verhält es sich mit dem Ammoniaksalz.

Alle übrigen Verbindungen der Metamargarinsäure sind im Wasser unlöslich, nur wenig löslich in kochendem Alkohol; man kann sie entweder direct oder durch eine doppelte Zersetzung erhalten.

§. 6.

Metaoleïnsäure.

Diese nach der vorstehend angegebenen Methode gereinigte Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist flüssig, gewöhnlich gelblich gefärbt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, aber nur wenig löslich in Alkohol.

Diese Eigenschaft ist von Wichtigkeit, weil sie einen Unterschied zwischen der Metaoleïn- und Hydrooleïnsäure begründet, von der ich sogleich sprechen werde; es ist ein glücklicher Umstand, wenn man Verschiedenheiten wie die angegebenen auffindet. Denn obgleich diese unbedeutend zu sein scheinen, so erleichtern sie doch oft die Untersuchungen ähnlicher Körper, welche sich selbst durch ihre Schmelzpuncte nicht unterscheiden lassen.

Die Metaoleïnsäure zersetzt sich bei der Destillation, wobei Producte zum Vorschein kommen, von denen ich im Verlauf dieser Abhandlung sprechen werde.

Die Metaoleïnsäure hat folgende Zusammensetzung:

Oleïnsäure	0,209
Wasser	0,215
Kohlensäure	0,573.

In 100 Theilen aus:

		Atome.		Theorie.
C	75,8	C^{35}	C	75,9
H	11,9	H^{64}	H	11,3
O	12,3	$O^{4\frac{1}{2}}$	O	12,8
	100,0			100,0.

Die Metaoleïnsäure enthält, wie man sieht, als Hydrat 1 Atom Wasser mehr als die Oleïnsäure, deren Formel ist

$$C^{35}\ H^{62}\ O^{3\frac{1}{2}}.$$

Die Metaoleïnsäure verliert in ihren Verbindungen mit Basen 1 Atom Wasser und ihre Formel wird dann $C^{35}\ H^{62}\ O^{3\frac{1}{2}}$. Ich habe diese Quantität Wasser bestimmt, indem ich die Metaoleïnsäure mit Bleiglätte erhitzte. Grosse Schwierigkeiten habe ich gefunden in der Darstellung der wasserfreien metaoleïnsauren Salze, da sich diese Salze immer mit einer gewissen Menge Wasser niederschlagen. Anführen will ich hier die Analyse eines Silbersalzes, welches aus 1 Atom Säure, 1 Atom Basis und ½ Atom Wasser besteht.

Salz	0,283
Gebundene Säure	0,213
Wasser	0,247
Kohlensäure	0,623.

Aus dieser Analyse ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

		Atome.		Theorie.
C	77,2	C^{35}	C	77,3
H	12,2	H^{63}	H	11,3
O	10,6	O^{4}	O	11,4
	100,0			100,0.

In der Folge dieser Abhandlung werde ich Gelegenheit haben, auf Salze zurückzukommen, welche wie die metaoleïnsauren häufig eine bestimmte Menge Wasser zurückbehalten, und ich werde zeigen, dass in diesem Falle das Wasser wirklich als Basis angesehen werden muss.

Das Atomgewicht der Metaoleïnsäure wurde durch die Analyse von Baryt- und Bleisalz bestimmt und gefunden = 3412,2.

Die Metaoleïnsäure bildet mit Basen fast immer nur saure Salze. Diese Salze werden durch die verschiedenen Auflösungsmittel zersetzt, beinahe auf dieselbe Weise, wie die metamargarinsauren Salze. Metaoleïnsaures Kali, Natron und Ammoniak sind die einzigen in Wasser löslichen Salze und krystallisiren nur sehr schwer.

Vorher habe ich erwähnt, dass die Margarin- und Oleïnschwefelsäure, welche längst keinen Absatz von Metamargarin- und Metaoleïnsäure mehr gegeben haben, durch Kochen in wenigen Minuten zersetzt werden können und zwei Säuren liefern, die ich Hydromargarin- und Hydrooleïnsäure genannt habe.

§. 7.

Die Hydromargaritin- und Hydrooleïnsäure.

Eine vollkommene Scheidung jener beiden Säuren lässt sich leicht bewerkstelligen, indem man dazu ihre ungleiche Löslichkeit in kaltem Alkohol benutzt. Die Hydromargaritinsäure ist in diesem Lösungsmittel nur wenig auflöslich, während sich dagegen die Hydrooleïnsäure in demselben sehr leicht in allen Verhältnissen auflöst. Man zerreibt vorläufig in einem Mörser beide Säuren, behandelt sie dann mit 36gradigem Alkohol, welcher nach mehrfacher Anwendung die Hydromargaritinsäure fast ganz rein zurücklässt. Um sie jedoch ganz rein zu erhalten, thut man am besten, sie mehreremale aus Alkohol herauskrystallisiren zu lassen. Die Hydrooleïnsäure schlägt man aus ihrer alkoholischen Auflösung durch Wasser nieder und befreit sie von der Hydromargaritinsäure, welche sie enthält, indem man sie einige Zeit hindurch einer Temperatur von einigen Graden unter Null aussetzt. Auf die angegebene Weise gereinigt, besitzt die Hydromargaritinsäure folgende Eigenschaften.

Hydromargaritinsäure.

Sie ist fest, ganz weiss, unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether; sie krystallisirt ferner in rhombischen Prismen, welche Krystalle ziemlich hart sind. Ist die Säure gut krystallisirt, so unterscheidet sie sich durch ihr Ansehen von den bekannten Fettsäuren. Ihren Schmelzpunct fand man bei + 68°.

Die Säure ist folgendergestalt zusammengesetzt:

	I.	II.
Säure	0,227	0,204
Wasser	0,250	0,227
Kohlensäure	0,590	0,532.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Atome.	Theorie.
C	71,86	72,1	C^{35}	71,71
H	12,22	12,3	H^{73}	12,22
O	15,92	15,6	O^{6}	16,07
	100,00	100,0		100,00.

Ich liess die Hydromargaritinsäure mit Bleiglätte schmelzen, und dieser Versuch zeigte, dass sie bei ihrer Verbindung mit Basen 1 Atom Wasser verliert.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Hydromargaritinsäure habe ich durch die Analyse von neutralen Blei- und Silbersalzen bestimmt; die Analyse eines Silbersalzes will ich hier anführen:

Angewandtes Salz	0,319
Gebundene Säure	0,231
Wasser	0,254
Kohlensäure	0,616.

In 100 Theilen also:

		Atome.		Theorie.
C	73,73	C^{53}	C	73,93
H	12,20	H^{74}	H	12,24
O	14,07	O^{5}	O	13,83
	100,00			100,00.

Das Atomgewicht habe ich ebenfalls aus neutralen Blei- und Silbersalzen abgeleitet und gefunden = 3618.

In den neutralen hydromargaritinsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 5:1.

Unterwirft man die Hydromargaritinsäure der Destillation, so zersetzt sie sich in Wasser und Metamargarinsäure, welche sich hierauf in dem Recipienten der Vorlage verdichtet.

Die auflöslichen hydromargaritinsauren Salze sind die des Kali's, des Natrons und des Ammoniaks. In Alkohol krystallisiren die neutralen Salze nur sehr schwer, sie zersetzen sich in saure Salze unter denselben Einflüssen, wie die metamargarinsauren Salze, mit welchen sie die grösste Aehnlichkeit haben.

Bevor ich zur Beschreibung der Hydrooleïnsäure übergehe, will ich noch über die Metamargaritinsäure sprechen, welche als eine Verbindung der Metamargarinsäure mit der Hydromargaritinsäure angesehen werden muss. Man kann diese Säure durch Zersetzung der Margarinschwefelsäure in Wasser erhalten, indem man diese durch mehrmalige Krystallisation in Alkohol reinigt, oder noch leichter, indem man Metamargarinsäure mit Hydromargaritinsäure in dem Verhältnisse ihrer Atomgewichte mischt. Man erhält auf diese Weise eine Säure, die in allen ihren Eigenschaften von den beiden vorher genannten abweicht.

§. 8.

Hydromargarinsäure.

Diese Säure ist weiss, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie ist in Alkohol weit mehr löslich als die Metamargarin- und Hydromargaritinsäure und schlägt sich aus ihrer alkoholischen Auflösung in grossen Warzen nieder. Ist die Auflösung sehr concentrirt, so krystallisirt sie manchmal in sehr kleinen, wenig glänzenden Nadeln. — Ihr Schmelzpunct liegt bei + 60°.

Lässt man sie schmelzen und dann wieder erkalten, so krystallisirt sie in einer undurchsichtigen Masse, welche man mit geschmolzener Metamargarinsäure nicht verwechseln kann, die, wie ich gesagt habe, beinahe durchsichtig ist.

Die Metamargarinsäure hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Angewandte Substanz	0,264	0,248	0,254
Wasser	0,297	0,285	0,283
Kohlensäure	0,705	0,663	0,675.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Atome.		Theorie.	
C	73,82	73,91	73,49	C^{35}	C	73,93	
H	12,46	12,75	12,36	H^{71}	H	12,24	
O	13,72	13,34	14,15	O^{5}	O	13,83	
	100,00	100,00	100,00			100,00.	

Um die Zusammensetzung der Hydromargarinsäure in ihren Salzen zu bestimmen, habe ich durch doppelte Zersetzung hydromargarinsaures Blei und Silber dargestellt. Folgendes sind die Resultate dieser Analyse:

I.		II.	
Bleisalz	0,290	Silbersalz	0,294
Gebundene Säure	0,222	Gebundene Säure	0,241
Wasser	0,257	Wasser	0,278
Kohlensäure	0,605.	Kohlensäure	0,655.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Atome.		Theorie.
C	75,2	75,14	C^{35}	C	75,14
H	12,8	12,80	H^{70}	H	12,27
O	12,0	12,06	$O^{4\frac{1}{2}}$	O	12,59
	100,0	100,00			100,00.

Nach dieser Analyse also würde die Hydromargarinsäure bei ihrer Verbindung mit Basen nur ½ At. Wasser verlieren.

Nimmt man jedoch Hydromargarinsäure und schmilzt sie vorsichtig mit Bleiglätte, so verliert sie 1 Atom Wasser, und man muss also annehmen, dass die durch doppelte Zersetzung dargestellten Salze sich niederschlagen mit ½ Atom Wasser.

Dieses halbe Atom Wasser, welches die hydromargarinsauren Salze zurückhalten, kann nicht durch Austrocknen entfernt werden; um es zu entfernen, muss man mit überschüssiger Basis die Salze erhitzen; es verschwindet alsdann das halbe Atom Wasser, welches durch ein halbes Atom Basis ersetzt wird; auf diese Weise erhält man 1½ basische Salze. Diess führt mich auf die Vermuthung, dass die Hydromargarinsäure sich wie die Phosphorsäure in gewissen Fällen verhält, die, wie aus den Versuchen Graham's erhellt, besondere Salze bildet, in welchen das Wasser im eigentlichsten Sinne des Wortes die Rolle einer Basis spielt.

Man kann endlich neutrale hydromargarinsaure Salze auf directem Wege darstellen, in welchen die Säure nur durch die Basis gesättigt ist und welche dann die richtige Zusammensetzung der wasserfreien Hydromargarinsäure geben; diese Salze sind der hydromargarinsaure Baryt und Kalk.

Die wahre Zusammensetzung der wasserfreien Hydromargarinsäure ist C^{35} H^{69} O^{4}.

Das Atomgewicht derselben = 3505,8.

In den neutralen hydromargarinsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:4. Die Hydromargarinsäure zeigt zum Kali und Natron ganz das-

selbe Verhalten wie die Metamargarinsäure. Wenn man sie mit überschüssigem Kali behandelt und das Salz vermittelst Alkohol auflöst, so erhält man ein Salz, welches nichts anderes als zweifach hydromargarinsaures Kali ist, bestehend aus 2 Atomen Säure, 1 Atom Basis und 1 Atom Wasser.

Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol und Aether in kleinen Warzen und reagirt in alkoholischer Auflösung auf Lackmus sauer.

Durch Alkohol und Wasser wird es ganz wie das zweifach metamargarinsaure Kali zersetzt. Wenn man es in 500 Theilen Alkohol auflöst und in die Auflösung kleine Mengen Wasser bringt, so schlägt man hierdurch keine Hydromargarinsäure nieder.

Das neutrale hydromargarinsaure Kali bereitet man, wenn man die Säure mit einem grossen Ueberschusse von Kali schmilzt und dann in kleinen Mengen von Alkohol auflöst. Das Salz setzt sich alsdann aus seiner alkoholischen Auflösung als durchsichtige Gallerte zu Boden.

Die übrigen hydromargarinsauren Salze sind in Wasser unlöslich.

Destillirt man die Hydromargarinsäure, so wird sie zersetzt und es entsteht wiederum Metamargarinsäure. Ich will hier die Analyse einer Säure anführen, welche aus der vollkommen reinen Hydromargarinsäure entsteht und welche durch die Destillation in Metamargarinsäure völlig umgebildet worden war, die bei 50° schmilzt.

Es bildeten sich während der Destillation bedeutende Mengen Wassers.

Substanz	0,266
Wasser	0,300
Kohlensäure	0,731.

In 100 Theilen:

		Theorie.
C	75,98	75,109
H	12,51	12,262
O	11,51	12,629
	100,00	100,000.

Die Umbildung liefert einen schlagenden Beweis für die Behauptung, dass sie den Zusammenhang zwischen den 3 Säuren, der

Metamargarin-, Hydromargarin- und der Hydromargaritinsäure nachweist, weil die beiden letztern bei der Destillation Metamargarinsäure geben.

§. 9.

Hydrooleïnsäure.

Diese Säure, auf die Weise, die ich schon angegeben habe, gereinigt, ist immer etwas gefärbt; sie ist unlöslich in Wasser, in Aether und Alkohol aber sehr löslich; oft besitzt sie, wenn sie nicht gereinigt ist, einen schwachen aromatischen Geruch.

Als Hydrat hat sie folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Angewandte Substanz	0,246	0,242
Wasser	0,262	0,260
Kohlensäure	0,658	0,651.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Atome.	Theorie.
C	73,9	74,38	C^{35}	C 74,47
H	11,8	11,92	H^{65}	H 11,62
O	14,3	13,70	O^{5}	O 13,91
	100,0	100,00		100,00.

Ich bereitete hydrooleïnsaure Salze durch doppelte Zersetzung und fand folgende Zusammensetzung:

I.		II.	
Silbersalz	0,219	Bleisalz	0,245
Gebundene Säure	0,175	Gebundene Säure	0,218
Wasser	0,197	Wasser	0,233
Kohlensäure	0,478	Kohlensäure	0,594.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Atome.	Theorie.
C	75,5	75,33	C^{35}	75,9
H	12,4	11,86	H^{64}	11,3
O	12,1	12,81	$O^{41/2}$	12,8
	100,0	100,00		100,0.

Aus diesen Analysen, die mir wegen des syrupartigen Zustandes der Salze bedeutende Schwierigkeiten darboten, sieht man, dass die Hydrooleïnsäure, verbunden mit Basen, nur ½ Atom Wasser verliert.

Indess habe ich gefunden, dass diese Salze, wie die hydromargarinsauren Salze, sich mit einem halben Atom Wasser ausscheiden und dass die Hydrooleïnsäure 1 Atom Wasser in ihren Verbindungen mit Basen verliert. Ich bestimmte diesen Verlust durch Erhitzen der Säure mit Bleiglätte.

Die wahre Zusammensetzung der Hydrooleïnsäure ist demnach C^{35} H^{69} O^4.

Ihr Mischungsgewicht fand ich = 3468,4.

Die hydrooleïnsauren Salze haben die grösste Aehnlichkeit mit den metaoleïnsauren Salzen; die löslichen krystallisiren nur sehr schwierig.

§. 10.

Destillirt man die Hydrooleïnsäure, so zersetzt sie sich ganz so wie die Metaoleïnsäure; was ich von der einen anführen werde, wird sich in der Folge auch auf die andere anwenden lassen.

Wenn man die Hydrooleïnsäure vorsichtig destillirt und die Destillationsproducte durch eine Frostmischung condensirt, so erhält man in dem Recipienten der Vorlage eine ölige Schicht, welche auf wenig Wasser schwimmt. Während des Verlaufes der Operation wird reine Kohlensäure frei.

Die ölige Schicht besteht hauptsächlich aus 3 flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche auf gleiche Weise wie das ölbildende Gas zusammengesetzt sind, aber eine andere Verdichtung der Elemente haben; der eine kocht bei + 55°, der andere ungefähr bei 100°. Den ersten habe ich Oleën, den zweiten Elaën genannt.

Ich glaube, dass diese 2 Körper sich fast bei allen Destillationen fetter Körper erzeugen.

Zu ihrer Trennung schlug ich folgenden Weg ein.

Zuerst destillirte ich die fettige Substanz bei einer Temperatur von 130°; durch dieses Verfahren schied ich das Oleën und Elaën vom empyreumatischen Oel, dessen Bildung man nicht hindern kann, das aber bei 130° nicht überdestillirt.

Ich schüttelte hierauf den übergegangenen Theil mit einer verdünnten Auflösung von Kali, um ihn von etwaigen Spuren der flüchtigen Fettsäuren, welche mit ihm stets verbunden sind, zu reinigen; hernach liess ich die Substanz mehrere Tage hindurch über Chlorcalcium stehen.

Wenn man das Gemenge der 2 Kohlenstoffe von den fremdartigen Substanzen, mit denen sie verbunden sind, befreit hat, muss man endlich das Oleën vom Elaën abscheiden. Diess gelingt vermöge der Verschiedenheit ihrer Siedepuncte.

Diejenigen, welche sich mit der Untersuchung flüchtiger Körper beschäftigt haben, werden, glaube ich, alle die Schwierigkeiten einsehen, welche ich selbst überwinden musste, um eine vollkommene Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe herzustellen; ihre Siedepuncte liegen fast um 50° von einander, und doch ging der erste bei der Destillation immer mit einigen Spuren des zweiten über, die man zu beseitigen oft nicht im Stande war.

Jedoch muss ich angeben, wie es mir durch angewandte Vorsichtsmaassregeln möglich war, Oleën ganz frei von Elaën zu erhalten; ich destillirte nämlich eine ziemlich grosse Menge von Oleën, sammelte nur die ersten Portionen, die übergingen, und destillirte die zuerst erhaltenen Producte mehreremale hinter einander. Bevor ich jedoch das Oleën untersuchte, brachte ich es zuerst mit Chlorcalcium, dann mit Kalium zusammen; ich hielt es für unnöthig, dasselbe über diesem Metall abzudestilliren.

§. 11.

Oleën.

Das Oleën ist weiss, flüssig, leichter als Wasser, sehr flüchtig, hat fast einen arsenikähnlichen, durchdringenden, ekelerregenden Geruch, ist sehr leicht entzündlich, verbrennt mit einer weissen Flamme, die oft ins Grünliche spielt; es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Siedepunct liegt bei 55°.

Auf den Organismus scheint es schädlich einzuwirken; Vögel, welche seine Dämpfe einige Zeit eingeathmet hatten, fielen todt nieder.

Seine Analyse gab:

Angewandte Substanz	0,208
Wasser	0,276
Kohlensäure	0,645

100 Theile.		Atome.		Theorie.	
C	85,74	C	C	85,95	
*) H	14,72	H^8	H	14,05	
	100,46			100,00.	

Die Dichtigkeit der Dämpfe wurde nach der Methode Dumas's bestimmt.

Ich will hier die Resultate eines Versuches angeben:

Mit Luft gefüllter Ballon	46,540
Ballon nach dem Versuch	46,809
Zurückgebliebene Luft	3 Cc
Inhalt des Ballons	180,8 Cc
Druck	0,771 Mm.
Temperatur der Luft	14°,5
Temperatur des Bades	100°.

Wenn man die Dichtigkeit der Dämpfe nach diesen Angaben berechnet, so findet man sie = 2,875.

Setzt man das Volumen des Oleëns = C^3 H^6, so wäre die berechnete Dichtigkeit = 2,942; drückt man das Mischungsgewicht des Oleëns durch vier Volumina aus, so wäre die Formel dieses Körpers C^{12} H^{24}.

Nach andern Berechnungen fand ich die Dichtigkeit der Dämpfe des Oleëns etwas zu gross; diess kommt daher, weil es immer Schwierigkeit verursacht, Spuren des Elaëns zu entfernen. Das Oleën verbindet sich in der Kälte mit Chlor und bildet eine flüssige Chlorverbindung, die ich noch nicht gründlich untersuchen konnte, weil ich nicht hinlänglich grosse Mengen von vollkommen reinem Oleën darstellen konnte.

Ich werde sofort von einem Elaënchlorür sprechen, welches viel Aehnlichkeit mit dem Oleënchlorür hat.

§. 12.

Elaën.

Um das Elaën ganz gereinigt von Oleën darzustellen, muss man es längere Zeit einer Temperatur von 100° aussezzen und hierauf mehreremale destilliren. Es enthält geringe Mengen von einem empyreumatischen Oele, das man nicht immer durch blosse Destillationen entfernen kann. Um es zu ent-

*) Bei der Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe habe ich immer zu viel Wasserstoff erhalten, weil die grosse Flüchtigkeit dieser Körper mich nöthigte, ein wenig Kupferoxyd kalt anzuwenden.

fernen, muss man das Elaën über Kali destilliren, welches letztere dann das empyreumatische Oel festhält.

Das so gereinigte Elaën darf beim Verdampfen auf einer Glasplatte keine Oelspuren zurücklassen.

Das Elaën ist weiss, unauflöslich in Wasser, auflösbar in Alkohol und Aether, jedoch löst es der Alkohol weniger leicht auf als das Oleën. Es hat einen durchdringenden Geruch, der sich ein wenig von dem des Oleëns unterscheidet. Es brennt mit einer schönen weissen Flamme, kocht bei + 110° und ist leichter als Wasser; die Schwefelsäure scheint nicht auf dasselbe einzuwirken. Es hat folgende Zusammensetzung:

Angewandte Substanz			0,201
Wasser			0,265
Kohlensäure			0,621.
100 Theile.	Atome.		Theorie.
C 85,42	C	C	85,95
H 14,63	H^2	H	14,05
100,05			100,00.

Ich habe die Dichtigkeit der Dämpfe bestimmt und die gefundenen Zahlen will ich hier anführen:

Mit Luft gefüllter Ballon	45,756
Ballon nach dem Versuch	46,261
Inhalt des Ballons	196 Cc
Temperatur der Luft	16°
Temperatur des Bades	148°
Druck	0,772 Mm.

Drückt man das Volumen durch $C^{4,5}$ H^9, in Folge dessen das vierfache Volumen durch C^{18} H^{36} aus, so würde die berechnete Dichtigkeit die Zahl 4,156 geben, der eben angegebene Versuch aber gab 4,488.

Ich werde eine andere Dichtigkeit des Dampfes, die ich bei dem mit der grössten Sorgfalt gereinigten Elaën gefunden habe, angeben:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	49,406
Gewicht des Ballons nach dem Versuch	49,728
Inhalt des Ballons	162,3Cc
Zurückgebliebene Luft in dem Ballon	14,85 Cc
Temperatur des Bades	135°,5

Temperatur der Luft	20°
Druck	0,758 Mm.

Dieser Versuch giebt 4,071, welche Zahl die Dichtigkeit des Dampfes ausdrückt.

Das Elaën verbindet sich in der Kälte mit Chlor und bildet ein tropfbar flüssiges Chlorür; ich habe dieses Chlorür dargestellt, indem ich einen Strom Chlorgas in das Elaën hineinleitete; die Verbindung geschah unter grosser Wärmeentwickelung; ich hatte das Elaën in eine tubulirte Retorte gebracht, wodurch ich das Chlorür in einem Strome von Chlor destilliren konnte. Während der Verbindung entwickelten sich grosse Massen von Chlorwasserstoffsäure.

Diess Chlorür, gehörig gereinigt, ist schwerer als Wasser und hat einen sehr angenehmen Geruch, der mit dem des Anisöls viel Aehnlichkeit hat. Es brennt mit einer grünen und ruhigen Flamme.

Ich fand, dass es aus gleichen Volumen Chlor und Elaën gebildet ist.

		Bestimmung des Chlors.	
Elaënchlorür	0,238	Elaënchlorür	0,220
Wasser	0,194	Silberchlorür	0,314
Kohlensäure	0,479	Chlor	0,077.

100 Theile.	Atome.	Theorie.
C 55,64	C^{45}	C 55,4
H 9,04	H^{9}	H 9,0
Cl 35,00	Cl	Cl 35,6
99,68		100,0.

Diess sind die Producte der Destillation der Metaoleïnsäure und Hydrooleïnsäure.

Fügt man zu der Zusammensetzung der beiden Kohlenwasserstoffe eine gewisse Menge Wasser und Kohlensäure, deren Bildung ich angegeben und nachgewiesen habe, so dürfte es sehr leicht sein, die Zusammensetzung der angewandten Säuren darzustellen; indess glaube ich, dass so zusammengesetzte Formeln, wie sie hier nothwendig wären, nur in so fern Gewicht haben dürften, als sie durch eine genaue Angabe der entstehenden Körper bestätigt werden, die zu geben mir unmöglich ist.

Wenn, wie alles zu beweisen scheint, die Fettsäuren, mit deren Destillation ich mich so eben beschäftigt habe, bei einer noch höheren Temperatur die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bilden, welche durch die Zersetzung des Oels bei Glühhitze entstehen, so dürfte es nicht ohne Interesse sein, dieselben Körper isomerische Kohlenwasserstoffe bilden zu sehen, deren Verdichtung jedoch je nach der Temperatur, bei welcher sie entstanden sind, verschieden ist.

§. 13.

Man erinnert sich, dass ich zu Anfange dieser Abhandlung die Meinung aufgestellt habe, die Margarinschwefelsäure und Oleïnschwefelsäure wären aus Schwefelsäure und Fettsäuren entstanden. Es bleibt mir nur noch übrig, über die Versuche zu sprechen, auf welche ich diese Ansicht gründe.

Wie ich schon erwähnt habe, war es mir unmöglich, die Margarin- und Oleïnschwefelsäure, die durch directe Einwirkung der Schwefelsäure auf das Oel entstanden war, zu analysiren, weil die Säuren nie gehörig getrennt werden konnten.

Indess haben die von einander getrennten Fettsäuren die Eigenthümlichkeit, sich mit der Schwefelsäure zu verbinden, und bilden alsdann Oleïn- und Margarinschwefelsäure, welche alle Eigenschaften der auf directem Wege aus dem Oel gebildeten Säuren besitzen.

Die flüssigen Fettsäuren verbinden sich unmittelbar mit der Schwefelsäure und bilden eine im Wasser lösliche Oleïnschwefelsäure.

Die festen Säuren lösen sich leicht in concentrirter Schwefelsäure auf; aber das Wasser schlägt sie aus ihrer Auflösung nieder, und es hat alsdann keine Verbindung stattgefunden.

Löst man aber eine gewisse Menge fester Säure in einer flüssigen Fettsäure auf und behandelt man die Mischung mit Schwefelsäure, so verbinden sich alsdann die beiden Säuren mit der Schwefelsäure und bilden 2 neue Säuren, die Oleïn- und Margarinschwefelsäure.

Wenn man also eine feste Fettsäure in einer flüssigen auflöst, so befindet sich die erstere in einem besondern Zustande der Vertheilung, in Folge deren die Verbindung weit leichter dargestellt werden kann.

Behandelt man die Oleïn-, die Hydrooleïn- und die Me-

taoleïnsäure mit Schwefelsäure, so verbinden sie sich unmittelbar. Die Verbindung geschieht gleichfalls unter Wärmeentwickelung.

Die hieraus entstehenden Säuren sind im Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure unlöslich; denn mit der Zeit werden sie durch kaltes Wasser zersetzt; sofort aber durch siedendes. In diesem Falle bilden sich die Fettsäuren wieder.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bilden diese Säuren Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind; die andern Salze sind unlöslich.

Ich habe ein Barytsalz, welches mit eine Säure enthielt, die aus der Verbindung der Metaoleïnsäure mit Schwefelsäure gebildet war, genau untersucht. Diese Oleïnschwefelsäure war zusammengesetzt aus 1 Atom Schwefelsäure und 2 Atomen Metaoleïnsäure; es ist sehr wahrscheinlich, dass die übrigen Oleïnschwefelsäuren auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind.

Uebrigens gedenke ich nächstens eine ausführliche Untersuchung über die Körper mittheilen zu können, welche sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fettsäuren bilden, und über die Zersetzungsproducte durch Alkohol.

Ich wollte hier nur einige Worte über ihre Zusammensetzung anführen, um die oben genannten Einwirkungen verständlich zu machen *).

*) Ich habe volle Ursache zu glauben, dass die von mir so eben in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche eine nützliche Anwendung auf die Verfertigung der Stearinlichter finden dürften. Ich habe nämlich schon oben bemerkt, dass das Olivenöl, mit Schwefelsäure behandelt, mir 60 statt 100 Proc. vollkommen weisser und fester Säure gab. Man begreift, dass dieses Verfahren von grösstem Vortheil sein würde; denn die angewandte Schwefelsäure geht nicht verloren, sondern man kann sie immer wieder gewinnen. Es ist einleuchtend, dass man das Olivenöl nicht anwenden könnte, weil es zu theuer ist. Jedoch verhalten sich die übrigen fettigen Körper eben so zur Schwefelsäure. Ich glaube, dass es nicht ohne Interesse sein möchte, einige Versuche in technischer Hinsicht hierüber anzustellen.

II.

Ueber die Oleïnsäure und die Elaïdinsäure.

Von

A. Laurent.

(Ann. de chim. Juin 1837.)

Ich habe schon längst versucht, die Oleïnsäure in mein System der abgeleiteten Radicale einzureihen. Es war mir unmöglich, hinlänglich einfache Beziehungen zu entdecken, selbst wenn ich in dieser Säure 2 bis 3 Atome Wasserstoff mehr oder weniger, als Chevreul gefunden hat, annahm. Wenn man ihre Formel folgendermaassen schreibt: $C^{140}\ H^{120}\ O^5$, würde man das Verhältniss von 7:6 in dem Radical erhalten. Indess habe ich in einer andern Abhandlung die Behauptung aufgestellt, dass keine Säure durch den Kohlenwasserstoff, aus welchem sie entsteht, mit überschüssigem Sauerstoff repräsentirt werden könne und dass immer dieser Kohlenwasserstoff durch Substitution einen Theil seines Wasserstoffes verloren haben müsse. Wenn man also das Verhältniss von 7:6 gelten lässt, so müsste man $C^{140}\ H^{118}\ O + O^4$ als Formel für die Oleïnsäure annehmen.

Diese Formel, in Gewichten ausgedrückt, würde sich zu sehr dem Resultate der Analyse nähern, als dass man sie nicht annehmen sollte, wenn anders die Verhältnisse einfach genug wären. Andererseits aber fand ich, dass zu viel Sauerstoff ausserhalb des Radicals vorhanden sei. Denn in allen organischen Säuren habe ich bis jetzt nur 1,2 bis 3 Atome Sauerstoff im Ueberschuss, zur Bildung der Säure, angenommen.

Unter allen möglichen Hypothesen war mir die am wahrscheinlichsten, nach welcher die Oleïnsäure von dem Radical $C^{140}\ H^{140}$, das der Margarinsäure und Stearinsäure angehört, abgeleitet wird und nach welcher ihr die Formel $C^{140}\ H^{132}\ O^4 + O$ zukommt, eine Formel, die hinsichtlich des Wasserstoffes am wenigsten von der Analyse abweicht und die dennoch 12 Atome Wasserstoff mehr enthält, als Chevreul gefunden hat.

Mehr als ein Jahr ist vergangen, bevor ich mich entschliessen konnte, die Analyse über diese Säure wieder vor-

zunehmen, immer hielt mich die Furcht zurück, nichts an den gewissenhaften Arbeiten eines Chemikers ändern zu können, der mit so vieler Ueberlegenheit die fettigen Körper untersucht hat. Jedoch war diese Analyse ein Probierstein für meine Theorie und ich hoffte, hätte ich das vorausgesehene Resultat erhalten, für meine Mühe reichlich entschädigt zu werden.

Ich bereitete mir Oleïnsäure zu verschiedenen Malen und nach verschiedenen Methoden; von den Versuchen aber, die Säure vollkommen rein darzustellen, will ich schweigen; allein diese Versuche haben mir bewiesen, dass die ölige Säure von allen Oleïnen noch keine reine Oleïnsäure ist. So habe ich z. B. bemerkt, dass das Leinöl, welches als eine Mischung von Oleïnsäure mit einigen Hundertheilen Margarinsäure betrachtet wird, eine flüssige Säure enthält, die sich bei der Destillation im luftleeren Raume anders verhält als die Oleïnsäure der Fette, oder vielmehr als eine Mischung der Oleïnsäure mit einer ganz verschiedenen Substanz.

Ich komme nun auf das Verfahren Chevreul's zurück; ich bereitete Oleënsäure aus Schweinefett; aber um mich von der Reinheit der Säure zu überzeugen, destillirte ich sie im luftleeren Raume und sammelte nur die beiden ersten Drittel. Ich brachte sie hierauf 24 Stunden lang in Eis; nach Verlauf dieser Zeit aber hatten sich keine Spuren von festen Säuren abgeschieden.

Ich machte hiermit die Analyse und gebrauchte alle Vorsicht, um so wenig als möglich Wasser zu erhalten. Ich trocknete zuerst die Röhre aus, indem ich sie erwärmte und einen Strom trockener Luft hindurchgehen liess, dann füllte ich sie mit Kupferoxyd bei einer Temperatur von 140—150°, und nachdem die Verbrennung beendigt war, zog ich Luft, welche über geschmolzenes Kali hinweggegangen war, durch die Röhre. Ich fand folgende Resultate:

	0,293 Oleïnsäure gaben			
I.	0,818 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,226183	77,19
	0,322 Wasser	Wasserstoff	0,035742	12,20
		Sauerstoff	0,031075	10,61
			0,293000	100,00.

0,311 Oleïnsäure gaben:

II.	0,870 Kohlensäure	Kohlenstoff	0,240561	77,35
	0,345 Wasser	Wasserstoff	0,038295	12,31
		Sauerstoff	0,032144	10,34
			0,311000	100,00.

III. Der Versuch, wobei die Kohlensäure verloren ging, gab auf 0,333 Oleïnsäure 0,379 Wasser, welches 0,04107 Wasserstoff enthielt; oder 12,33 Proc.

Diese Zahlen gaben folgende Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C^{140}	5350,8	77,53	77,27
H^{136}	848,6	12,30	12,28
O^{7}	700,0	10,17	10,45
	6899,4	100,00	100,00.

Zieht man von dieser Formel 4 Atome Wasser ab, so bleibt für die wasserfreie Oleïnsäure $C^{140}\ H^{132}\ O^{4} + O$, genau so, wie ich es vorausgesehen hatte.

Ich könnte noch durch andere Beweise die Richtigkeit dieser Formel darthun; allein da meine Untersuchungen noch nicht beendigt sind, begnüge ich mich, die Zusammensetzung der Elaïdinsäure anzugeben, die, wie man weiss, aus Oleïnsäure durch salpetrige Säure gewonnen wird.

Ich stellte mir diese Säure aus Olivenöl nach F. Boudet's Methode dar; doch wandte ich ein wenig mehr salpetersaures Quecksilber an, als dieser Chemiker vorschreibt. Ich reinigte die Elaïdinsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren in Alkohol, nachdem ich bereits die Margarinsäure als doppelt margarinsaures Natron abgeschieden hatte, und ihren Schmelzpunct nahm ich bei der Temperatur an, bei welcher sie fest zu werden begann. Das Thermometer zeigte + 42°, und so lange die Säure im geschmolzenen Zustande blieb, änderte sich die Temperatur nur um ½ Grad. Ich schmolz sie in einem Tiegel; zur Hälfte liess ich sie erstarren und goss den andern flüssigen Theil ab. Ich untersuchte nach und nach den Schmelzpunct der ersten und zweiten Portion und fand zwischen denselben nicht die geringste Abweichung. Die durch das Schmelzen und Abgiessen erhaltenen Krystalle sind durchsichtig, perlmutterglänzend und haben die Gestalt von Platten, die dem prismatischen System mit rechtwinkliger Basis ange-

hören; indess werden die Grundflächen durch Flächen, die sich unter einem stumpfen Winkel schneiden, ersetzt, so dass die Krystalle das Ansehen langer sechsseitiger Tafeln haben.

Die Margarinsäure, wenn sie unter ähnlichen Umständen krystallisirt, giebt Platten, die vielleicht einem gleichen Systeme angehören, aber die Grundflächen werden durch 2 Flächen ersetzt, die sich unter einem sehr spitzen Winkel schneiden und dem Krystall die Gestalt einer rhombischen Tafel geben.

Die Elaïdinsäure habe ich mit derselben Vorsicht untersucht wie die Oleïnsäure und folgende Resultate gefunden:

0,300 Elaïdinsäure gaben:				
I. 0,830 Kohlensäure		Kohlenstoff	0,2295	76,49
0,334 Wasser		Wasserstoff	0,0371	12,17
		Sauerstoff	0,0334	11,14
			0,3000	100,00.
0,300 Elaïdinsäure gaben:				
II. 0,828 Kohlensäure		Kohlenstoff	0,22895	76,31
0,329 Wasser		Wasserstoff	0,03652	12,17
		Sauerstoff	0,03453	11,52
			0,30000	100,00.

0,495 trockenes elaïdinsaures Natron gaben später geschmolzen mit Chlorwasserstoffsäure 0,048 chlorsaures Natron, diess macht 9,701 Chlorür auf 100 Theile Salz, oder 5,174 Natron, welche 7,320 Sauerstoff enthalten.

0,7165 Elaïdinsäure verloren, mit 10 Grammen Bleioxyd erhitzt, 0,024, welches enspricht 3,36 Theilen Wasser auf 100 Theile Säure; diese 3,36 Theile enthalten 2,98 Sauerstoff.

Die Analyse der Elaïdinsäure führt folgende Formel:

		Berechnet:	Gefunden:
C^{140}	5350,8	76,446	76,40
H^{136}	448,6	12,122	12,27
O^{8}	800,0	11,432	11,33
	6599,4	100,000	100,00.

Ziehen wir hiervon 4 Atome Wasser ab, so bleibt für die wasserfreie Elaïdinsäure folgende Formel $C^{140}\,H^{132}\,O^{4} + O^{2}$.

Wenn $C^{140}\,H^{132}\,O^{6} + H^{4}\,O^{2}$ die Formel für die wasserhaltige Elaïdinsäure ist, so müssten 100 Theile Säure 3,71 Wasser enthalten ich habe aber 3,36 darin gefunden.

100 Theile elaïdinsaures Natron müssten nach der Formel ($C^{140}\ H^{132}\ O^6 + ONa$) 5,44 Natron und nach der Formel ($C^{140}\ H^{132}\ O^6 + ONa + H^2\ O$) 5,33 Theile Natron enthalten; ich habe aber blos 5,174 gefunden.

Boudet, welcher sich mit der Feststellung des Atomgewichts dieser Säure begnügte, fand, dass sie dieselbe Menge von Wasser enthielt, die ich so eben angezeigt habe, aber dass sie eine doppelte Menge Basis sättige. Es ist möglich, dass ich mit doppelt elaïdinsaurem Natron gearbeitet habe; jedoch habe ich dieses Salz dargestellt, indem ich die Elaïdinsäure durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron sättigte und das Elaïdinsalz in Alkohol auflöste, um es krystallisiren zu lassen. Nachdem ich es lange getrocknet hatte, schmolz ich es; beim Abkühlen wurde es eine feste krystallinische Masse, welche kleine strahlige Kugeln bildete. Dem sei wie ihm wolle, die Resultate dieser Versuche führen auf folgende Formeln:

1) Für den Fall, dass ich ein neutrales elaïdinsaures Salz angewendet habe:

Wasserfreie Säure $(C^{140}\ H^{132}\ O^4 + O^2)$

Wasserhaltige Säure $(C^{140}\ H^{132}\ O^4 + O^2) + H^4\ O^2$

Elaïdinsaures Natron $(C^{140}\ H^{132}\ O^4 + O^2) + Na\ O + H^2\ O.$

2) Nach der Hypothese, dass ich ein doppelt elaïdinsaures Salz untersucht habe:

Wasserfreie Säure $(C^{70}\ H^{66}\ O^2 + O)$

Wasserhaltige Säure $(C^{70}\ H^{66}\ O^2 + O) + H^2\ O$

Doppelt elaïdinsaures Natron $2(C^{70}\ H^{66}\ O^2 + O) + Na\,O + H^2\ O$

Neutrales elaïdinsaures Salz (Boudet) $(C^{70}\ H^{66}\ O^2 + O) + Na\,O.$

Wenn die Elaïdinsäure 132 Atome Wasserstoff enthält, so ist es augenscheinlich, dass die Oleïnsäure nicht weniger Wasserstoff enthalten kann; denn man kann unmöglich annehmen, dass diese letztere unter dem Einfluss eines oxydirenden oder eines wasserstoffentziehenden Körpers, wie die salpetrige Säure, Wasserstoff aufnehmen sollte.

Die Bildung der Elaïdinsäure lässt sich sehr leicht erklären; nach ihrer Formel sieht man, dass die Oleïnsäure nur 1 Atom Sauerstoff aufzunehmen braucht, um sie zu bilden.

Vergleicht man die Formeln für die Fettsäuren, so findet man, dass zwischen diesen Körpern gemeinsame Beziehungen stattfinden, welche meiner Theorie eine neue Stütze leihen. Man findet nämlich:

Radical	$C^{140}\ H^{140}$
Stearinsäure	$C^{140}\ H^{134}\ O^{3} + O^{3}$
Oleïnsäure	$C^{140}\ H^{132}\ O^{4} + O$
Elaïdinsäure	$C^{140}\ H^{132}\ O^{4} + O^{2}$
Margarinsäure	$C^{70}\ H^{67}\ O^{3}/_{2} + O^{3}/_{2}$.

III.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Benzoylwasserstoff.

Von

A. Laurent.

(Ann. de chim. Juin 1837.)

Wenig Versuche haben mir so viel Schwierigkeiten verursacht als diejenigen, die ich in dieser Abhandlung beschreiben werde, und gleichwohl belohnen sie nicht im geringsten meine angewandte Mühe. Ursache mag wohl die ganz eigenthümliche Beschaffenheit des Körpers sein, den ich untersuchte. Das Bittermandelöl ist der Proteus der Chemie; denn behandelt man es mit denselben Reagentien unter scheinbar ganz gleichen Umständen, so bilden sich bald diese bald jene Verbindungen; behandelt man es mit verschiedenen Reagentien, so kommen oft dieselben Körper zum Vorschein. Lässt man z. B. Chlor auf Bittermandelöl wirken, so verwandelt es sich in 7 — 8 Verbindungen, mit Ammoniak in 5 — 6, mit Schwefelsäure erhält man bald diesen bald jenen Körper.

Wenn man berücksichtigt, dass das Oel wegen des hohen Preises häufig aus einer mit süssen Mandeln verfälschten Mischung von Pfirsich-, Aprikosen- und Kirschkörnern bereitet und dass man, je nach der Bereitungsweise, indem man bald reines oder kalkhaltiges oder gesäuertes Wasser anwendet, bald es per ascensum oder descensum destillirt, keine identischen Destillationsproducte erhalten kann; so wird man

leicht einsehen, wie gross die bei der Untersuchung dieses Körpers sich darbietenden Schwierigkeiten sind.

1) Ich goss auf 1 Volumen Oel ungefähr $^1/_3$ Nordhäuser Schwefelsäure; die Flüssigkeit erhitzte sich und wurde ein wenig braun und dick, und nach Verlauf eines Wintertages stellte sie eine feste warzenförmige und strahlige Masse dar.

Gosse ich nun Wasser auf dieselbe, so trennte sie sich in 2 Schichten, von welchen die untere sauer, die andere zur Hälfte fest und ein wenig gebräunt war. Ich schied diese beiden Schichten von einander und behandelte die obere mit einer Mischung von Alkohol und Aether, welche ein wenig unzersetztes Oel auflöste und ein weisses in kaltem Alkohol nur wenig lösliches Pulver zurückliess. Nachdem ich dieses mit Alkohol gekocht hatte, setzte es sich beim Abkühlen als nadelförmige Krystalle ab.

2) Als ich dasselbe Verfahren zum zweiten Male und unter denselben Umständen vornahm, erhielt ich, wie das erste Mal, ein weisses in Alkohol wenig lösliches Pulver; aber die Krystalle hatten eine andere Form als die zuerst erhaltenen.

3) Als ich dieselbe Arbeit noch zum dritten Male vorgenommen hatte, und zwar mit ein wenig mehr oder weniger Nordhäuser Schwefelsäure oder auch mit gewöhnlicher Säure, so erhielt ich bisweilen ähnliche Resultate, wie die unter No. 1) und 2), und mitunter auch gar keine krystallinische Substanz.

Benzoylhydrat in schiefwinkligen Krystallen.

Die krystallinische Masse, die sich bei der ersten Operation bildete, ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether; kalter Alkohol löst nur sehr wenig davon auf, kochender viel, und beim Erkalten krystallisirt es in kleinen Nadeln heraus, in Gestalt von vierseitigen Prismen, deren Grundflächen schiefwinklige Parallelogramme sind; die Grundflächen werden immer durch 2 Flächen ersetzt, welche sich unter einem spitzen Winkel schneiden und auf die Kanten des Prisma's aufgesetzt sind.

Sein Schmelzpunct liegt bei 160°; erhitzt man die Substanz auf einer Glasplatte, so krystallisirt sie bei dem Abkühlen zu einer undurchsichtigen, aus ringförmigen und gestrahlten Warzen bestehenden Masse; bisweilen bleibt sie auch durchsichtig wie Gummi, ohne krystallinisch zu sein. Erhitzt man sie

noch stärker, so verflüchtigt sie sich und entzündet sich, ohne irgend einen Rückstand zu lassen.

In einer Retorte destillirt, erzeugt sie ein gelbliches Oel, welches gegen Ende der Destillation grünlich wird; behandelt man dieses Oel wiederum mit Aether, so bleibt ein neuer, in länglichen Plättchen krystallisirter Körper zurück.

Kochende Salpetersäure greift es nur sehr wenig an, wobei sich ein Geruch von Bittermandelöl verbreitet; jedoch habe ich in der Auflösung keine Benzoësäure entdeckt. Die Nordhäuser Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung der Wärme leicht auf; Wasser jedoch schlägt es aus dieser Auflösung zum Theil verändert nieder.

Bei der Analyse gab mir diese Substanz folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Kohlenstoff	75,21	76,00	75,40	75,62	75,55
Wasserstoff	5,60	5,40	5,42	5,31	5,43
Sauerstoff	19,19	18,60	19,18	18,07	19,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die diesen Zahlen entsprechende Formel ist $2\,Bz + \frac{3}{2}H^2\,O$; sie drückt ein Benzoëhydrat aus; weiter unten werde ich darauf zurückkommen.

Ueber die Einwirkung des Kali's auf das Benzoylhydrat.

Wenn man eine concentrirte Kalilauflösung auf diesen Körper giesst, wird er sofort flüssig, ohne sich jedoch aufzulösen; verdünnt man die Kalilauflösung mit Wasser, so verschwindet das Oel. Lässt man dann die Auflösung verdunsten, so erscheint das Oel nach und nach auf der Oberfläche und löst sich von Neuem auf, sobald man Wasser hinzugiesst. Wenn man in die verdünnte Auflösung irgend eine Säure bringt, um das Kali zu sättigen, so bildet sich sogleich ein Niederschlag von unverändertem Benzoylhydrat.

Dieses kalihaltige Oel ist in Aether unlöslich, indess löst es sich in allen Verhältnissen in Alkohol auf. Bewahrt man es in einer offenen Röhre, so bleibt es 2 Tage lang im flüssigen Zustande, worauf es zu einer faserigen Masse erstarrt. Bei der Destillation giebt es Wasser und eine ölige Substanz und hinterlässt in der Retorte ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali.

Setzt man 100 Theile dieses Oels der Luft aus, so verlieren diese, bevor sie krystallisiren, ungefähr 8 — 10 Proc. Wasser. 100 Theile krystallisirtes Oel verlieren, wenn sie bei 100 und einigen Graden eingetrocknet werden, 25 Theile Wasser und lassen eine feste aufgeblähte Substanz zurück, von welcher 100 Theile 17,10 Kali enthalten.

Die diesen Zahlen entsprechenden Formeln sind folgende:

Trockenes Salz $(2Bz + \frac{3}{2} H^2 O + OK)$

Krystallisirtes Salz $(2Bz + \frac{3}{2} H^2 O + OK) + 10 H^2 O$

Oeliges Salz $(2Bz + \frac{3}{2} H^2 O + OK) + 14 H^2 O$.

Nach der Formel des trockenen Salzes hätte man 17,50 Kali auf 100 Theile erhalten müssen.

Wenn ich eine Formel für den Wassergehalt des krystallisirten und des öligen Salzes aufstelle, so geschieht diess mehr, um sich eine richtige Vorstellung von ihrer Zusammensetzung zu machen, als um Atomenzahlen anzugeben; denn die Natur dieser Körper gestattet kaum, ihren Wassergehalt bis auf 1 Atom zu bestimmen.

Das Benzoylhydrat darf, ob es sich gleich mit Kali verbindet, dennoch nicht als eine schwache Säure angesehen werden, denn es löst sich nicht in Ammoniak auf und die alkoholische Auflösung röthet Lackmus nicht.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Benzoylhydrat.

Lässt man Chlor über diesen durch Hitze flüssig gewordenen Körper hinwegstreichen, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und man erhält eine ölige Substanz, die, um fest zu werden, viel Zeit erfordert. Wenn man diese Substanz mit Wasser kocht, so erhält man eine Auflösung = A und einen öligen unlöslichen Körper = B. Wird die Auflösung A verdunstet, so hinterlässt sie kleine farblose Krystalle, deren Gestalt ein gerades Prisma mit rechtwinkligen Grundflächen, gewöhnlich ohne Abänderung, ist; bisweilen sind 2 Kanten der Basis ein wenig abgestumpft.

Diese Krystalle sind in Alkohol und Aether löslich; sind sie geschmolzen, so krystallisiren sie wie aus Alkohol und Wasser. Sie sind verbrennlich, aber die Flamme ist an den Rändern nicht grün, welches die Abwesenheit des Chlors anzeigt; sie scheinen sich bei ihrer Verflüchtigung nicht zu zer-

setzen. Ammoniak löst sie auf, ohne sich jedoch mit ihnen zu verbinden; die Salpetersäure löst sie ebenfalls auf; wird sie verdunstet, so erhält man eine andere Zusammensetzung.

Die ölige Substanz B ist in Alkohol und Aether löslich; sie löst sich in grosser Menge in kochendem Kali auf, und wenn man sie noch warm mit einer Säure sättigt, so bildet sich nach und nach ein weisskrystallinischer Niederschlag, der aus unregelmässigen, fast wie die Blätter an einem Baumaste gruppirten Blättern besteht. Diese Blättchen sind in Alkohol löslich, schmelzbar und krystallisiren beim Erkalten zu einer faserigen Masse; diess ist aber keine Benzoësäure.

Ich muss sehr bedauern, dass ich nicht die Analyse der Producte, die aus der Einwirkung des Chlors auf Benzoylhydrat hervorgehen, habe prüfen können, denn sie hätten vielleicht Licht auf die Natur des letztern Körpers geworfen, aber ich hatte so wenig von dieser Substanz, dass ich meine Untersuchung nicht weiter ausdehnen konnte.

Ueber das rechtwinklig krystallisirende Benzoylhydrat.

Bei einem andern Versuche erhielt ich, indem ich Nordhäuser Schwefelsäure auf Bittermandelöl einwirken liess, eine Zusammensetzung, die von der ersten durch die Form ihrer Krystalle sich unterschied. Diess sind gerade Prismen mit rechtwinkligen Basen, die immer durch 2 Flächen ersetzt sind, welche sich unter einem stumpfen Winkel schneiden und auf den horizontalen Kanten des Prisma's aufsitzen. Oefters ist eine von diesen beiden Seitenflächen ausgebildeter als die andere, in der Art, dass, wenn man nicht mehrere Krystalle betrachtet, man sie für schiefe Prismen mit rechtwinkligen Basen halten könnte. Ohne das Mikroskop würde ich den Unterschied beider Producte, die unter denselben Umständen gewonnen wurden, nicht bemerkt haben.

Man könnte vielleicht glauben, dass diese, wenn auch in der Form verschiedenen Krystalle demselben Systeme angehören, weil es unter dem Mikroskop schwierig ist zu bestimmen, ob ein Krystall dem geraden rechtwinkligen Systeme oder dem Systeme mit schiefwinkliger Basis angehört. Ich liess vergeblicher Weise zu verschiedenen Malen die beiden Gattungen in Alkohol krystalliren, niemals aber konnte

ich andere Formen erhalten als diejenigen, die ich angewendet hatte.

Indessen haben beide Körper dieselbe Zusammensetzung, und man kann mit dem rechtwinklig krystallisirenden Hydrat das schiefwinklig krystallisirende erhalten. Hierzu reicht es hin, das erste einige Augenblicke lang im Schmelzen zu erhalten, hernach es wieder in kochendem Alkohol aufzulösen. Beim Erkalten schiesst es hernach in rechtwinkligen Krystallen an.

Eine noch besonders bemerkenswerthe Eigenschaft ist folgende: obgleich beide Körper unter denselben Verhältnissen gewonnen werden, so konnte ich doch in dem einen niemals einen Krystall der andern Mischung entdecken.

Um zu zeigen, mit wie viel besondern Eigenthümlichkeiten die Darstellung dieser Hydrate verbunden sei, will ich ein Mittel hier beschreiben, das ich zwar nur einmal, um das rechtwinklig krystallisirende Hydrat zu erhalten, angewandt habe, das aber dennoch vortrefflich anschlug. Ich hatte Mandelöl mit Nordhäuser Schwefelsäure, sodann, wie ich oben angegeben habe, mit Wasser und Alkohol behandelt, aber keine krystallisirbare Masse erhalten können. Ich wiederholte denselben Versuch mit dem gleichen Oele, jedoch anstatt die Verbindung der Säure mit dem Oele durch Wasser zu zersetzen, goss ich zuerst Aether hinein, sodann neutralisirte ich nach und nach die Flüssigkeit mit Ammoniak; dabei setzte sich eine ölige Schicht ab, die nach einiger Zeit erstarrte und darauf in Alkohol das rechtwinklig krystallisirende Hydrat gab.

Die Zusammensetzung des schiefwinklig krystallisirenden Hydrats ist nur wenig von dem wasserhaltigen benzoësauren Hydrür verschieden, welches neuerlich Pelouze und Liebig analysirt haben und das von Winkler dargestellt worden war, indem er durch Kirschlorbeeröl feuchtes Chlor streichen liess. Pelouze theilte mir von diesem eine Probe mit und ich fand sie in Form und Eigenschaften mit dem rechtwinklig krystallisirenden Benzoylhydrat durchaus übereinstimmend, ein Umstand, der bei mir einigen Zweifel über die Richtigkeit meiner Analyse hervorbrachte. Aber indem ich sie mit der von Pelouze und Liebig und mit der eines andern wasserfreien benzoësauren Benzoylwasserstoffes verglich, den Liebig ent-

deckte, indem er einen Strom von feuchtem Chlor durch Bittermandelöl hindurchleitete, und andererseits die Eigenschaften dieser Körper berücksichtigte, schien es mir, dass man sie als Benzoylhydrat betrachten könne.

Folgendes ist die Uebersicht dieser Analysen und der Resultate, die nach diesen zwei Hypothesen berechnet worden sind.

	Schiefwinklig krystallisirtes Sesqui-Hydrat. Laurent.	Dasselbe rechtwinklig krystallisirt. Pelouze u. Liebig.	Hydrat. Liebig.
Kohlenstoff	75,55	76,33	Die Resultate
Wasserstoff	5,43	6,64	dieser Analyse
Sauerstoff	19,02	18,03	sind mir nicht
	100,00	100,00.	bekannt.

Berechnet nach der Formel:

$(2Bz + \frac{3}{2} H^2 O)$		und $(2Bz + H^2 O)$	
C^{36}	75,52	C^{36}	77,04
H^{23}	5,06	H^{22}	4,94
$O^{5\frac{1}{2}}$	19,42	O^5	18,02
	100,00		100,00.

Berechnet nach der Formel:

$(Bz\,O + Bz\,H^2 + H^2 O)$		und $(Bz\,O + 2Bz\,H^2)$	
C^{84}	75,80	C^{84}	77,86
H^{36}	5,36	H^{34}	5,14
O^8	18,84	O^7	17,00
	100,00		100,00.

Es ist schwierig, nach diesen Analysen sich zu entscheiden; indessen gestehe ich, dass ich nach der gefundenen Menge Wasserstoff diese Körper eher für wasserhaltige benzoësaure Hydrüre halten möchte *).

Aber die Verbindung des Kali's nach dieser letzten Annahme wäre sehr verwickelt, denn man müsste sie unter der Formel darstellen:

*) Während des Druckes dieser Abhandlung habe ich eine neue Analyse angestellt, welche 75,43 Kohlenstoff, 5,48 Wasserstoff gab, ob ich gleich, um Feuchtigkeit zu vermeiden, mit der grössten Sorgfalt zu Werke gegangen war. Man muss also diese Zusammensetzung als benzoësaures Hydrür betrachten.

$$\underbrace{(2\,Bz\,O + 4\,Bz\,H^2 + H^2\,O + 3\,K\,O)}_{\text{wasserfrei}} + \underbrace{30\,H^2\,O}_{\text{krystallisirt.}}$$

Auf der andern Seite ist es bei derselben Annahme schwer zu begreifen, warum das kochende Kali den Körper nicht in ein benzoësaures Salz und in Benzoylwasserstoff verwandelt und warum das Chlor es nicht in Benzoësäure und Benzoylchlorür umwandelt.

Um diese Schwierigkeiten zu lösen, versuchte ich diese Zusammensetzung durch feuchtes Chlor und Bittermandelöl darzustellen; aber ich erhielt nur Benzoësäure und eine kleine Menge eines in Alkohol unlöslichen oder doch sehr schwer löslichen Körpers.

Formobenzoylsäure.

Indem ich Schwefelsäure auf Bittermandelöl goss, entwickelte sich keine schwefelige Säure, obgleich sich die Flüssigkeit öfters bis zum Kochen erhitzte.

Da sich das Benzoylhydrat wahrscheinlich auf Kosten des Sauerstoffes in der Schwefelsäure bildet, glaubte ich, dass sie sich zu unterschwefeliger oder schwefeliger Säure reducire und dann auf einen andern Theil des Oels wirke, um eine der Schwefelweinsäure ähnliche Säure zu bilden. Ich concentrirte also die saure Flüssigkeit, und bei dem Erkalten bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine etwas feste, kaum krystallinische Substanz. Ich nahm sie weg und reinigte sie durch Auflösen und Krystallisiren in reinem Wasser. Da ich in ihr saure Eigenschaften wahrnahm, wünschte ich, um sie genauer untersuchen zu können, sie von Neuem darzustellen. Aber unter 6 Versuchen gelang es mir nur zweimal; ich erhielt dabei noch weniger als das erste Mal.

Obgleich ich nur sehr wenig von der Substanz besass, habe ich doch die Analyse gemacht, aber ohne viele Hoffnung, ihre Eigenschaften genau bestimmen zu können. Folgendes sind die Resultate:

Kohlenstoff	64,10
Wasserstoff	5,40
Sauerstoff	30,50
	100,00.

Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Formobenzoylsäure; nach der Formel C^{32} H^{16} O^{6} würde man erhalten:

Kohlenstoff	63,58
Wasserstoff	5,20
Sauerstoff	21,22.

Um jede Ungewissheit über die Identität dieser Säuren zu entfernen, liess ich ein wenig davon mit Manganhyperoxyd kochen. Es erfolgte augenblicklich ein Aufbrausen und es entwickelte sich Benzoylwasserstoff.

Ich habe ferner eine neue Eigenschaft dieser Säure aufgefunden, die sich leicht vorhersehen liess, wenn man sie nach Liebig als eine Verbindung von Hydrür mit Ameisensäure ansieht. Giesst man nämlich Schwefelsäure hinein, so löst sie sich auf, und wenn man sie leicht erhitzt, entwickelt sich Kohlenoxydgas.

Die zufällige Bildung dieser Säure kann man leicht erklären, wenn man überlegt, dass das Bittermandelöl, wenn man es wie gewöhnlich behandelt und die ersten oder die letzten Destillationsproducte besonders sammelt, mehr oder weniger Cyanwasserstoffsäure enthält. Diese verwandelt sich durch den Einfluss des Wassers und der Schwefelsäure in schwefelsaures Ammoniak und in Ameisensäure, welche sich mit dem ätherischen Oele verbindet, um Formobenzoylsäure zu bilden.

Diese Säure krystallisirt bald in Nadeln mit rhombischer Basis, bald in rhombischen Tafeln, deren stumpfe Winkel öfters abgestumpft sind.

Diese Reactionen erklären indessen die Reduction der Schwefelsäure nicht. Die saure Schwefelverbindung, die ich suchte, findet sich vielleicht in der sauren Flüssigkeit vor. Ich hatte einmal versucht, sie darzustellen, indem ich jene durch Kalk neutralisirte; ich erhielt wohl ein Salz, aber ich kann nicht sagen, ob diess ein Schwefelsalz oder ein formobenzoylsaures war, weil ich, als ich diese Untersuchung anstellte, die Formobenzoylsäure nicht kannte.

IV.

Eine neue organische Säure.

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 564.)

Peligot las der Akademie der Wissenschaften einige Bemerkungen über Rohrzucker und über eine neue durch die Wirkung der Alkalien auf Stärkezucker entstehende Säure vor.

Bekanntlich giebt es zwei verschiedene Varietäten von Zucker: eine derselben ist der gewöhnliche Zucker, der aus Zuckerrohr, Runkelrüben und Ahorn ausgezogen wird; der andere kommt in dem Trauben- und dem diabetischen Urine vor und bildet sich bei der Behandlung der Stärke, des Holzstoffes oder des Milchzuckers mit verdünnter Schwefelsäure. Bekanntlich kann auch unter verschiedenen Umständen gewöhnlicher Zucker in Zucker verwandelt werden, welcher mit dem Stärkezucker identisch ist.

Einer der bedeutendsten Unterschiede zwischen diesen beiden Zuckerarten ist, wie Peligot sagt, der, welcher beobachtet wird, wenn diese Körper mit alkalischen Basen in Berührung gebracht werden.

Gewöhnlicher Zucker, zu Kali, Kalk oder Baryt hinzugesetzt, verbindet sich mit diesen Basen und spielt gegen sie die Rolle einer wirklichen Säure *). Wird eine gemischte Auflösung von Baryt und Zucker gekocht, so erhält man durch directe Wirkung eine krystallisirte Zusammensetzung dieser beiden Körper. Die Analyse des zuckersauren Baryts und anderer analogen Salze beweist, dass der Zucker keine besondere Modification erleidet. Werden die zuckersauren Salze durch schwache Säuren zersetzt, so erscheint der Zucker mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften wieder.

Ganz anders verhält es sich mit Stärkezucker; denn die Alkalien bewirken eine wesentliche Veränderung in demselben. Bringt man Kalk oder Baryt in eine Auflösung dieses Zuckers, selbst wenn sie kalt ist, so bemerkt man, dass diese Basen nach einer gewissen Zeit ihre alkalischen Eigenschaften ver-

*) Siehe dieses Journal, Bd. 11. 409.

loren hatten und mit einer neuen und sehr kräftigen Säure gesättigt waren, die sich bei blosser Berührung mit dem Zucker bildet, sich sogleich mit den Alkalien vereinigt und völlig neutrale Salze bildet. Diese Säure kann noch leichter erhalten werden, wenn man trockenen Stärkezucker, bei 212° geschmolzen, mit krystallisirtem Barythydrat in Berührung bringt. Eine lebhafte Reaction findet fast sogleich statt, die Mischung schwillt an, die Temperatur steigt bedeutend und in einigen Secunden wandelt sich der Zucker in Säure um. Das Barytsalz wird dann im Wasser aufgelöst und die Säure wird vermittelst einer Auflösung von basischem essigsaurem Bleioxyde gefällt, die man allmählig zusetzt, um zuerst einen braunen Farbestoff abzusondern, welcher während der Reaction entsteht, zum wenigsten wenn man unter Zutritt der Luft arbeitet. Der zuletzt erhaltene Niederschlag ist farblos und enthält die Säure im Zustande eines basischen Salzes und sie kann dann durch die gewöhnlichen Mittel abgeschieden werden.

Ausser dieser Säure wird noch ein anderer nicht flüchtiger Körper erzeugt, welcher die Eigenschaft besitzt, nach seiner Erkaltung sogleich die Silber- und Quecksilbersalze zu reduciren.

Die sehr leicht erfolgende Bildung einer Säure, wenn Stärke- oder Traubenzucker mit Basen in Berührung gebracht wird, zeigt (bemerkt Peligot), wie nöthig es sei, den Gebrauch zu vielen Kalkes bei der Reinigung des Runkelrübensaftes zu vermeiden; denn obgleich Kalk den Zucker nicht verändert, so wirkt er doch im Ueberschusse auf den Zucker, welcher dem Traubenzucker analog ist und in welchem gewöhnlicher Zucker durch den Einfluss der Wärme, Säuren und Gährung leicht verwandelt werden kann. Es sind daher zwei Schwierigkeiten zu vermeiden, die zugleich vorkommen können: die Dazwischenkunft von Säuren, welche den auszuziehenden Zucker zersetzen, und die Wirkungen der Alkalien, welche auf den aus dieser Zersetzung entstehenden Stärkezukker wirken.

V.

Polygalasäure.

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser.; No. 70. December 1837. S. 561.)

Quevenne bereitet diese Substanz, indem er gepulverte Polygala in Alkohol von 0,85 spec. Gew. bis zur Erschöpfung digerirt. Der grössere Theil des Spiritus wird abdestillirt und der syrupartige Rückstand mit Aether behandelt, um die fettigen Substanzen zu entfernen. Lässt man ihn stehen, so bildet sich in der Flüssigkeit ein Niederschlag, dieser muss durch das Filter abgesondert und mit Wasser vermischt werden. Zu der so erhaltenen trüben Auflösung muss ein wenig Alkohol hinzugesetzt werden, diess erleichtert die Bildung eines weisslichen Niederschlags, welcher aus unreiner Polygalasäure besteht. Die Flüssigkeit muss mehrere Tage ruhig stehen gelassen werden, damit sich der Niederschlag vollkommen bilde, die darüber stehende Flüssigkeit, welche Extractivstoffe und ein wenig Polygalasäure enthält, wird abgegossen. Die Polygalasäure lässt man auf dem Filter abtropfen und löst sie noch feucht unter Anwendung von Wärme in Alkohol von 0,837 spec. Gew. auf. Die Auflösung wird mit thierischer Kohle, die durch Hydrochlorsäure gereinigt wurde, gekocht. Nach erfolgter Erkaltung wird ein schöner, weisser, pulveriger Niederschlag erhalten, welcher reine Polygalasäure ist.

Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Ihr Geruch ist dem des Saponins ähnlich, nur dass er viel schwächer ist, ihr Geschmack ist scharf und sie verursacht eine Empfindung von Hitze in der Kehle, in sehr grossen Mengen erregt sie heftiges Niesen; im Wasser ist sie löslich, die Auflösung röthet das Lackmus und schäumt beim Umschütteln sehr. Die Auflösung, mit Kali gekocht, giebt nach einem Zusatze von Hydrochlorsäure einen gallertartigen Niederschlag. Schwefelsäure in die kochende Auflösung gegossen, giebt auch einen gallertartigen Niederschlag und es zeigt sich an den Seiten der Schale eine rosenrothe Farbe. Salpetersäure, auf dieselbe Weise gebraucht, giebt keinen gallertartigen Niederschlag, sondern giebt nach der Erkaltung einen gelben; aber weder Essigsäure, noch Citronensäure, noch Oxalsäure erzeugen einen Niederschlag.

Galläpfeltinctur giebt einen schmuzig-weissen Niederschlag. Polygalasäure, durch ein Alkali gesättigt, giebt mit metallischen Salzen keine Niederschläge, ausgenommen mit den essigsauren Bleisalzen und dem salpetersauren Quecksilberoxydul.

Das Mittel der Versuche gab als Bestandtheile dieser Säure:

Wasserstoff	7,529
Kohlenstoff	55,704
Sauerstoff	36,767
	100,000.

VI.

Modificirte Polygalasäure.

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 562.)

Quevenne giebt der durch die Wirkung gewisser Säuren auf Polygalasäure erhaltenen Substanz einstweilen diesen Namen.

Um sie zu bereiten, werden 4 Theile dieser Säure mit ungefähr dem Gewichte nach dreissigmal so viel concentrirter Hydrochlorsäure gemischt. Nach 24stündigem Digeriren wurde die gallertartige Masse mit Wasser verdünnt, das Ganze auf ein Filter gebracht und mit destillirtem Wasser gewaschen, bis es auf salpetersaures Silber nicht mehr wirkte. Der Niederschlag, so gewaschen und getrocknet, war eine graue zerreibliche Masse, diese wurde in Alkohol von 0,817 spec. Gew. gekocht, der sie nach und nach auflöste, wobei eine kleine Menge eines grauen Pulvers übrig blieb. Die filtrirte Auflösung, durch ein Wasserbad erhitzt, liess nach dem Erkalten einige weisse Flocken fallen. Beim Zusatze einer hinreichenden Menge Wasser wird eine gallertartige Masse gefällt und dieselbe Wirkung durch freiwillige Abdampfung des Alkohols erzeugt.

Durch Abdampfung bis zur Trockne wird die modificirte Säure in gelblich-weissen, spröden, unregelmässigen Bruchstücken erhalten. Anfangs hat sie nur einen geringen Geschmack, wird aber bald entschieden bitter. Bei Vermischung

mit Wasser schwoll sie nicht in 24 Stunden an. Im Wasser ist sie etwas löslich. Die Auflösung röthet das Lackmus nicht.

Ein Theil dieser Säure wurde in Alkohol von 0,915 spec. Gew. aufgelöst. Diese Auflösung hat folgende Eigenschaften: Sie röthet das Lackmuspapier und fällt folgende Salze: das schwefelsaure Eisenoxydul, das schwefelsaure Eisenoxyd, das salpetersaure Silber, das essigsaure Bleioxyd, das basische essigsaure Bleioxyd, das Chlorbaryum, Chlorcalcium und das Chlorplatin, aber nicht das Chlormagnesium, dagegen das schwefelsaure Kupferoxyd. Die Auflösung des Gerbestoffes im Wasser bildet einen leichten Niederschlag. Die Auflösung der Säure im Wasser fällt dieselben Salze. Die Auflösung, der Luft ausgesetzt, verdampfte, ohne Spuren von Krystallen zu zeigen. Eine andere Auflösung dieser Säure in Alkohol, mit Kali gesättigt, liess bei freiwilliger Abdampfung eine sehr bittere weisse Masse zurück, in der keine Spur von Krystallisation zu bemerken war.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt, dass diese Säure dem Wasser eine schwache Veilchenfarbe giebt.

Diese modificirte Säure ist Fremy's Aeskulinsäure sehr ähnlich und unterscheidet sich von ihr nur durch zwei Eigenschaften, dass sie nämlich unter eigenthümlichen Umständen gelatinirt und mit Kali einen bittern Körper giebt. Diese Unterschiede sind constant, durch welches Verfahren auch die Säure bereitet wurde.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber das Cyanquecksilber-Bromkalium und das Cyanquecksilber-Chlorkalium,*

Von

R. H. Brett.

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag., third ser., No. 68. October 1837. S. 340.)

Das Cyanquecksilber-Jodkalium ist von Liebig*) beschrieben worden, nach welchem das Quecksilber in dem Cyanid mit zweimal so viel Cyan verbunden ist als nöthig sein würde, um das Kalium des Jodids in Cyankalium zu verwandeln, aus welcher Angabe sich ergeben würde, dass das Doppelsalz aus einem Atom Kaliumjodid und einem Atom Quecksilbercyanid zusammengesetzt sei, und seine Formel würde daher sein K J + Hg 2 Cy. Das in Rede stehende Salz setzt sich in Krystallen ab, wenn die gesättigten Auflösungen seiner Bestandtheile mit einander gemischt werden, oder noch besser, wenn eine Auflösung des Kaliumjodids in Alkohol zu einer gesättigten Auflösung von Quecksilbercyanid in Wasser hinzugesetzt wird. Wenn man diess Salz auf Löschpapier sammelt und darauf trocknet, so besitzt es einen ausserordentlichen Glanz und nimmt das Ansehen von Platten an, die dem Gallensteinfette ziemlich ähnlich sind. Es ist schwer, sinkt im Wasser schnell unter, in dem es sich eben sowohl als in Alkohol leicht auflöst, besonders in der Wärme. Die Säuren, selbst die verdünnten, zersetzen es, wobei sich Quecksilberjodid absetzt und Blausäure entwickelt. Die zu beschreibenden, auch aus zwei Haloïdsalzen zusammengesetzten Salze, welche ich Cyanquecksilber-Bromkalium und Cyanquecksilber-Chlorkalium nennen werde, können auf folgende Weise erhalten werden.

Das Cyanquecksilber-Bromkalium. Wenn zu einer Auflösung von Quecksilbercyanid im Wasser eine Auflösung von Kaliumbromid in Wasser hinzugesetzt und die Flüssigkeit bei Seite ge-

*) Das Cyanquecksilber-Jodkalium wurde von Dr. Apjohn im Jahre 1831 in the Phil. Mag. and Annals, No. 5. Vol. IX. S. 401 beschrieben.

setzt wird, so zeigen sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit krystallinische Platten von vielem Glanze und an Aussehen dem Gallensteinfette sehr ähnlich. Werden kalte und gesättigte Auflösungen von den Salzen gebraucht, so findet der krystallinische Absatz auf einmal statt. Die leichteste Methode, dieses Doppelsalz zu erhalten, ist vielleicht die, dass mässig concentrirte Auflösungen der beiden Bestandtheile mit einander gemischt werden, worauf man die dadurch entstehende Flüssigkeit zu einer kleinen Masse verdampfen lässt und dann die Flüssigkeit in ein angemessenes gläsernes Gefäss bringt, um das Ganze in kaltes Wasser zu tauchen, wodurch die grösste Menge von Doppelsalz erhalten wird. Diess muss auf ein Filter gebracht und mit einer sehr kleinen Menge von kaltem Wasser gewaschen, dann zwischen Löschpapier ausgedrückt werden, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Vermittelst einer etwas langsamen Krystallisation aus einer Auflösung in Wasser kann dieses Salz in feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten werden, die unter dem Mikroskope als flache vierseitige Prismen erscheinen.

Das in Rede stehende Salz ist sowohl im heissen als kalten Wasser, auch in Alkohol, besonders in der Wärme, löslich.

Ein Theil des Salzes erfordert ungefähr 13,34 Theile Wasser bei der Temperatur von 65° Fahrenh. zur Auflösung. Jedoch ist es in weniger als seinem eigenen Gewichte siedenden Wassers auflöslich.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt dieses Salz nicht, selbst bei Anwendung von Hitze, jedoch löst es sich auf.

Concentrirte Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1,845 zersetzt es nicht, selbst bei Anwendung von Hitze; es löst sich in der heissen Flüssigkeit auf und wird durch Zusetzen von Wasser nicht gefällt.

Weder verdünnte noch concentrirte Salpetersäure scheint es zu zersetzen, obgleich es sich darin auflöst. Heisse Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1,48 löst es auf, ohne es dem Anscheine nach zu zersetzen; durch Wasser wird es aus einer solchen Auflösung nicht gefällt.

Hydrochlorsäure von dem spec. Gew. 1,16 löst es selbst in der Kälte auf; die heisse Flüssigkeit scheint es nicht zu zersetzen.

Schwefelwasserstoff zersetzt es leicht, unter Entwicklung von Blausäure, so wie es auch von den Hydrosulphureten zersetzt wird. Die ätzenden Alkalien, Kali und Ammoniak, zersetzen es nicht. In der Hitze schmilzt es und wird schwarz, wobei es zugleich zersetzt wird.

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, wurden 15 Gr. von dem Salze, die zuvor über einem Sandbade gehörig getrocknet waren, in Wasser aufgelöst, es wurde zu dieser Auflösung eine concentrirte saure Auflösung von Zinnchlorür hinzugesetzt und das Ganze einige Minuten lang gekocht, während welcher Zeit sich viel Blausäure entwickelte. Das Gefäss wurde darauf fest zugestöpselt und einige Stunden ruhig stehen gelassen, worauf die helle oben schwimmende Flüssigkeit noch durch einen Theil von der Auflösung des Zinnsalzes geprüft wurde. Da sich kein Niederschlag erzeugte, so wurde das Ganze sorgfältig entfernt, das fein zertheilte metallische Quecksilber auf dem Boden des Gefässes wurde darauf eine kurze Zeit blos mit reiner Hydrochlorsäure gekocht, nach einiger Zeit die helle oben schwimmende Flüssigkeit wieder entfernt und nach nochmaligem Kochen mit verdünnter Hydrochlorsäure und nach Entfernung des grösseren Theiles der hellen oben schwimmenden Flüssigkeit wurde der Rückstand zugleich mit dem metallischen Quecksilber in eine kleine gläserne Schale gebracht und an der Luft getrocknet; darauf wurde das Quecksilber, welches in Kügelchen zusammengelaufen war, gewogen.

Funfzehn Gr. von dem Salze wurden in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelwasserstoffammoniak behandelt, das Ganze dann einige Minuten gekocht und nach erfolgter Erkaltung filtrirt. Das Filter wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, das Waschwasser zu der filtrirten Flüssigkeit hinzugesetzt, das Ganze in einer porcellanenen Schale zu einer sehr kleinen Masse abgedampft und die so concentrirte Flüssigkeit in einen Platintiegel gebracht, wozu noch das Waschwasser der Schale gesetzt wurde.

Darauf wurde das Ganze langsam bis zur Trokne über einem Sandbade abgedampft, der Rückstand dann einer schwachen Rothglühhitze einige Zeit ausgesetzt und als Kaliumbromid gewogen.

Folgendes waren die Resultate der zwei Versuche:

Versuch 1.	Quecksilber 7,5 =	Quecksilbercyanid	9,43
		Kaliumbromid	4,50
			13,93.
Versuch 2.	Quecksilber 7,5 =	Quecksilbercyanid	9,43
		Kaliumbromid	4,70
			14,13.

Berechnete Mengen, bei der Annahme, dass das Doppelsalz aus einem Atome jedes seiner Bestandtheile zusammengesetzt sei:

Quecksilbercyanid	10,241
Kaliumbromid	4,758
	14,999.

Da nun die Menge des in der berechneten Quantität von Doppelcyanid enthaltenen Quecksilbers ungefähr 8,144 beträgt, so ist der Unterschied zwischen ihr und der durch wirklichen Versuch erhaltenen Menge blos 0,644, denn 8,144 — 7,5 = 0,644. Bei dem zweiten Versuche kommt die Quantität des erhaltenen Kaliumbromides dem berechneten Verhältnisse sehr nahe — wie 4,70 zu 4,58. Es kann daher, wie ich glaube, richtig geschlossen werden, dass das Doppelsalz aus einem Atome jedes seiner Bestandtheile zusammengesetzt ist und so dargestellt werden kann: K Br + Hg 2Cy, oder

Quecksilbercyanid	1 Atom =	254
Kaliumbromid	1 Atom =	118
		372 Atomgew. d. Salzes.
In 100 Theilen		68,279
— —		31,721
		100,000.

Das Cyanquecksilber-Chlorkalium weicht hinsichtlich des Aussehens kaum von dem zuletzt beschriebenen Salze ab und kann ganz auf dieselbe Weise erhalten werden, wobei man blos statt des Kaliumbromids Kaliumchlorid nimmt. Es ist jedoch im Wasser löslicher als das Bromocyanid, da ein Theil des Salzes blos 6,75 Theile Wasser von 65° Temperatur zur Auflösung erfordert. Die Mineralsäuren und Alkalien zersetzen es nicht. Vom Schwefelwasserstoff und den Hydrosulphureten wird es jedoch leicht zersetzt.

Um sein Atomgewicht kennen zu lernen, wurde es auf dieselbe Weise wie das vorige Salz analysirt.

15 Gr. von dem Salze gaben bei dem 1. Versuche:

Quecksilber 8,6 Gr. = 10,81 Quecksilbercyanid
3, Kaliumchlorid
13,81.

Bei dem zweiten Versuche:

Quecksilber 8,6 = 10,81 Quecksilbercyanid
3,40 Kaliumchlorid
14,21.

Vermittelst Berechnung, bei der Annahme, dass das Salz aus einem Atome jedes seiner Bestandtheile zusammengesetzt sei:

11,291 Quecksilbercyanid
3,708 Kaliumchlorid
14,999.

Die bei den Versuchen erhaltenen Zahlen kommen denen nahe genug, die bei der Berechnung gefunden werden, um daraus schliessen zu können, dass das Doppelsalz aus einem Atome jedes seiner Bestandtheile zusammengesetzt sei und auf folgende Weise dargestellt werden könne: K Cl + Hg 2Cy, oder:

Quecksilbercyanid 1 Atom = 254
Kaliumchlorid 1 Atom = 83,42
337,42 Atomgew. d. Salzes.

In 100 Theilen 75,277
— — 24,723
100,000.

Ich will noch bemerken, dass bei diesen Versuchen und Berechnungen das Atomgewicht des Chlors zu 35,42 angenommen wurde, da diess die Zahl ist, die Turner neuerlich berechnet hat und die fast mit der aus Berzelius's Versuchen berechneten übereinstimmt.

Nachschrift. Seit Einsendung der vorstehenden Analysen habe ich erfahren, dass das Cyanquecksilber-Bromkalium von Caillot in dem Journa lde Pharmacie, T. XVIII S. 351, beschrieben und von ihm eine Analyse desselben daselbst gegeben worden ist. Caillot glaubt, dass das Quecksilbercyanid die Rolle des elektro-negativen oder sauren Elementes spielt, während das Kaliumbromid das elektro-positive Element ausmacht oder die Stelle der Basis vertritt. Sein Verfahren, das Salz zu erhalten, kommt ganz mit dem von mir angegebenen überein. Nach

Caillot's Ansicht enthält es 8,74 Procent Krystallwasser. Nun ist aber das Atomgewicht des Salzes meinen Versuchen zufolge 372, und wenn der obige Gehalt an Krystallwasser als richtig angenommen wird, so ergiebt sich, dass 372 Theile des wasserfreien Salzes sich mit 35,62 Theilen Wasser verbinden, was 4 Atomen sehr nahe kommt. Diess stimmt mit Caillot's Angabe überein, welcher die Wassermenge in seinem Salze zu 4 Atomen annimmt. Die Menge von den seine Bestandtheile ausmachenden Salzen in 100 Theilen desselben kommt der in meiner Analyse angegebenen sehr nahe. Nach ihm enthält es folgende Mengen: Quecksilbercyanid 68,49, Kaliumbromid 31,51. Caillot sagt, verdünnte Salpetersäure, mit dem Salze vermischt, zersetze es, bilde salpetersaures Kali und Quecksilberbromid und entwickle Blausäure; und gewiss konnte man, nach der bekannten Wirkung vieler Säuren auf das Cyanquecksilber-Jodkalium, diess a priori erwarten. Ich fand es jedoch durch meine Versuche nicht bestätigt; denn wenn das Salz mit Sorgfalt bereitet war, so dass kein unverbundenes Quecksilbercyanid anwesend war, so entwickelten die kalten und selbst concentrirten Mineralsäuren keine Blausäure, noch geschah es bei denselben Säuren, wenn sie heiss waren. Ein längeres Digeriren mit oder ohne Hitze würde aller Wahrscheinlichkeit nach eine Zersetzung bewirken, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass diess bei Caillot's Untersuchungen der Fall war.

Dass das Cyanquecksilber-Chlorkalium beschrieben worden sei, kann ich nicht finden. Da ich jetzt mit der Untersuchung der Salze beschäftigt bin, die sich bei der Verbindung des Quecksilbercyanides mit gewissen Haloïdsalzen sowohl der alkalischen Metalle als auch mit den organischen Alkalien, dem Ammoniumchlorid und dem Ammoniumbromid bilden, so hoffe ich für die Zukunft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand zu machen.

---

2) *Chlorosulphurete von Blei, Kupfer, Wismuth u. Zink.*

(Aus the Lond. and Edinb. Philos. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70. December 1837. S. 560.)

Reimsch erhielt, als er Schwefelwasserstoff in eine Flüssigkeit übergehen liess, die Blei enthielt und mit Salzsäure

angesäuert war, einen blutrothen Niederschlag, der, auf einem Filter gesammelt, eine rothbraune Farbe annahm und bei der Erhitzung mit Natron auf Holzkohle ein Bleikügelchen gab. Wurde das Präcipitat längere Zeit in der Flüssigkeit gelassen und noch mehr Schwefelwasserstoff zugesetzt oder ein Strom dieses Gases fortwährend durchgeleitet, so wurde der Niederschlag schwarzes Sulphuret. Freie Salzsäure scheint zur Erzeugung des rothfarbigen Niederschlages erforderlich zu sein; denn eine neutrale Auflösung von Bleichlorid oder Bleisalz mit einem Ueberschuss an Säure, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gab immer den gewöhnlichen schwarzen Niederschlag. Reimsch überzeugte sich, dass die Erzeugung des rothen Niederschlages immer von der in der Salzsäure enthaltenen Salpetersäure und folglich vom Chlor herrühre, und bei Anwendung von Salzsäure, die frei von Salpetersäure war, erhielt er einen gelben Niederschlag. Um den rothen Niederschlag zu erzeugen, löse man eine halbe Drachme neutrales essigsaures Blei in sieben Unzen destillirtem kaltem Wasser auf, setze zu dieser Auflösung unter beständigem Schütteln sieben Unzen Salpetersalzsäure, die bereits einige Tage durch Vermischung zweier Theile concentrirter Salzsäure mit einem Theile concentrirter Salpetersäure bereitet war, lasse schnell durch die Auflösung einen Strom Schwefelwasserstoff streichen, womit man aufhören muss, sobald der röthlich-gelbe Absatz ein vollkommenes Zinnoberroth angenommen hat. Der gelbe Niederschlag wird dadurch erhalten, dass zu der oben beschriebenen Bleiauflösung sieben Drachmen von Chlor freier Salzsäure zugesetzt werden, wobei man Sorge tragen muss, es wohl umzuschütteln. Folgende Versuche zeigen die Natur dieser Niederschläge.

Der rothe Niederschlag. Wird dieser im Wasser gekocht, so geht er aus dem körnigen Zustande in den eines voluminösen rothbraunen Pulvers über. Dieses leidet keine Veränderung weiter und kann bei 100° Fahr. getrocknet werden, ohne seine Farbe zu verändern. Die filtrirte Auflösung enthält Bleichlorid und giebt mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag von Silberchlorid.

Er löst sich völlig in Salpetersäure auf unter Entwickelung von salpetriger Säure und unter Ausscheidung von ein

wenig Schwefel. Salpetersaures Silber, zu dieser Auflösung hinzugesetzt, giebt auch einen Niederschlag von Silberchlorid.

Wird er vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, so schmilzt er und entwickelt schweflige Säure. Ein Theil des Bleies wird schnell reducirt, während sich das Bleichlorid als weisser Rauch verflüchtigt.

Wird der Niederschlag, nachdem er durch Kochen vom Bleichlorid abgesondert wurde, in einer Glasröhre erhitzt, so wird er schwarz, entwickelt Schwefel und Schwefelwasserstoff und schmilzt dann zu einer braunen Masse, die nach dem Abkühlen krystallisirt.

Gelber Niederschlag. Dieser verhält sich auf dieselbe Weise, wie der rothe, ausgenommen dass er, wenn das Bleichlorid durch Kochen im Wasser aufgelöst wird, sich in schwarzes Bleisulphuret verwandelt, das bei der Erhitzung in einer Glasröhre weder Schwefel noch Schwefelwasserstoff entwickelt.

Diese Resultate erklären den Unterschied, der zwischen diesen beiden Präcipitaten besteht. Da durch die Wirkung des Chlors oder Königswassers auf den Schwefelwassertoff Chlorwasserstoffsäure erzeugt und Schwefel frei wird, so verbindet sich der letztere mit dem zu derselben Zeit sich bildenden Bleisulphuret, um geschwefeltes Bleisulphuret zu erzeugen, das dem analog ist, welches durch Hinzusetzen von Fünffachschwefelkalium zu einer Bleiauflösung erhalten wird, und indem sich dieser Körper mit dem Bleichlorid verbindet, giebt er die doppelte kermesfarbige Zusammensetzung, während der gelbe Niederschlag blos eine Zusammensetzung aus Sulphuret und Bleichlorid ist, die durch Kochen im Wasser zersetzt werden kann.

Nach Reimsch's Versuchen scheinen Kupfer und Wismuth ähnliche Verbindungen zu bilden. Eine durch Hydrochlorsäure angesäuerte Kupferauflösung gab mit Schwefelwasserstoff einen dunkelgrünen blauen Niederschlag, der, im Wasser gewaschen, bis er frei von unverbundener Salzsäure war, und in Salpetersäure aufgelöst, nach Hinzusetzen des salpetersauren Silbers Silberchlorid gab. Dieselbe Wirkung findet bei gefälltem Wismuthe statt, ausgenommen dass es, wegen der Schwierigkeit es zu waschen, nicht rein erhalten werden kann.

Zink, von dem allgemein angenommen wird, dass es aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt

werden kann, wird doch durch dasselbe aus einer durch Hydrochlorsäure etwas stärker gesäuerten Auflösung des Chlorides gefällt. Der erhaltene Niederschlag ist eine Zusammensetzung von Zinksulphuret und Zinkchlorid. Er löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter einer starken Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; mit Wasser gekocht, giebt die Auflösung einen reichlichen Niederschlag von Silberchlorid mit salpetersaurem Silber.

---

3) *Vergleichung der Festigkeit und anderer Eigenschaften des unter Anwendung heisser und kalter Luft erblasenen Roheisens.*

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 70, December 1837. S. 556).

Bei der zu Liverpool veranstalteten Zusammenkunft der brittischen Gesellschaft zur Erweiterung der Wissenschaften las Fairbairne einen Bericht vor, der eine Vergleichung der Festigkeit und anderer Eigenschaften des unter Anwendung heisser und kalter Luft erblasenen Roheisens enthielt.

Bei einer frühern Versammlung der Gesellschaft hatte Hodgkinson bereits einen Bericht über denselben Gegenstand vorgelesen. — Bei Fortsetzung der seitdem angestellten Untersuchung wurde es für wünschenswerth gehalten, die dazu verwendeten Metalle einer mehrfachen Probe zu unterwerfen, ihre Formen zu verändern und durch eine Reihe von Abwechselungen nicht nur ihre eigenthümlichen Eigenschaften, sondern auch das Verhältniss ihrer gemeinschaftlichen aufzufinden. Zuerst wurden sie durch directes Ausdehnen zerrissen; zweitens wurden sie durch directen Druck zusammengedrückt, sowohl in kurzen als langen Stücken, wovon die Resultate in einer später vorgelesenen Abhandlung gegeben werden; drittens wurden sie dem Bruche in die Quere unterworfen, in verschiedenen Formen des Querdurchschnittes und bei verschiedenen Temperaturen. Zehn Stangen von Eisen, die durch heisse und kalte Luft erblasen waren, wurden auch mit verschiedenen Gewichten von 112 Pfunden bis nahe zum Zerbrechen beladen, und man liess sie viele Monate die Last tragen, um die

Länge der zur Bewirkung des Bruches erforderlichen Zeit zu bestimmen. Die so belasteten Stangen tragen immer noch (eine ausgenommen) das Gewicht, obgleich sie schon über 6 Monate aufgehängt sind, und so viel wir jetzt vermuthen können, wird sich der Versuch sehr in die Länge ziehen. Um den Versuch in querer Richtung zu machen, wurden eine Menge Gussformen von verschiedener Grösse und Gestalt verfertigt und sowohl das durch heisse als kalte Luft erblasene Eisen in diese Formen gegossen. Da aber gewöhnlich eine geringe Abweichung in der Grösse des gegossenen Eisens von der der Form stattfindet, so wurden die Dimensionen der Stangen genau an dem Bruche gemessen und die Resultate durch Berechnung darauf reducirt, wie sie gewesen sein würden, wenn das Gusseisen gerade so gross wie die Form gewesen wäre, wobei angenommen wurde, dass sich die Stärke rechtwinkliger Stangen wie die Breite und das Quadrat der Dicke verhalte, und die letzte Abweichung sich umgekehrt verhalte wie die Dicke, während die Länge constant sei. Bei Vergleichung zweier Eisensorten trug man die grösste Sorge, sie so sehr als möglich derselben Behandlung zu unterwerfen.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Stärke durch heisse und durch kalte Luft erblasenen Eisens bei verschiedenen Temperaturen, von 32° (dem Gefrierpuncte) an bis zum Siedepuncte, zu bestimmen. Dazu wurde ein gusseiserner Trog gebraucht, worein die zu zerbrechenden Stangen gelegt und mit Schnee oder Wasser (welches man durch einen Dampfstrom bei gehöriger Temperatur erhielt) bedeckt wurden, je nachdem es die Umstände erforderten. Dann wurden die Gewichte nach und nach aufgelegt, bis der Bruch stattfand.

Auch rothglühend gemachte Stangen wurden hinsichtlich ihrer Festigkeit probirt, und gegen alle Erwartung behielten sie ihre Zähigkeit und Widerstandskraft gegen die Last in einem beträchtlichen Grade bei. Die Verminderung der Festigkeit bei einer Stange von einem Zolle ins Gevierte bei Temperaturen von 32° bis zu der der Rothglühhitze betrug etwas mehr als ein Sechstel, die Beugung über 1½ Zoll bei einer Stange von 2 Fuss 3 Zoll Länge.

Resultate.

Carroneisen No. 2 (Schottisches).

Mittleres Verhältniss der Festigkeit in der Quere, wobei das durch kalte Luft erblasene Eisen angenommen wird zu 1000:979,9

Mittleres Verhältniss der Kraft, dem Drucke zu widerstehen 1000:1038,9.

Weswegen sich hinsichtlich der Festigkeit des Carroneisens No. 2 in der Quere, wenn man verschiedene Durchschnittsformen anwendet, die Festigkeit des durch kalte Luft zu der des durch heisse Luft erblasenen Eisens fast wie 100 zu 98 verhält.

Devoneisen No. 3.

Mittleres Verhältniss der Festigkeit bei verschiedenen Durchschnittsformen (13 Versuche) 1000:1409

Kraft, den Druck auszuhalten 1000:2742.

Diess ist ein ausserordentlich hartes Eisen von sonderbarem Aussehn, indem das Inwendige oder die körnigern Theile des Bruches von einem Kreise umgeben sind, der das Aussehn von gehärtetem Stahle hat.

Buffery, No. 1. Staffordshirer Eisen, mit kalter und heisser Luft erblasen.

Mittleres Verhältniss des Gewichts, wodurch es zerbrochen wird 1000:925

Mittleres Verhältniss, dem Drucke zu widerstehen 1000:965.

Bei dem Bufferyeisen ist das mit heisser Luft erblasene schwächer, mögen wir es hinsichtlich seiner Festigkeit in der Quere, oder seiner Kraft, dem Drucke zu widerstehen, betrachten.

Cord Talon, No. 2, Nordwalliser Eisen.

Mittleres Verhältniss der Festigkeit bei einer Anzahl von Versuchen 1000:1014

Mittleres Verhältniss der Kraft, dem Drucke zu widerstehen 1000:1219.

Elasticitätsmodulus in Pfunden für eine Stange von einem Zoll ins Gevierte.

Mit kalter Luft erblasenes { 14680000 / 13947000 } 14313500 Pf.

Mit heisser Luft erblasenes { 15810000 / 12835000 } 14322500 Pf.

Elsecar kalt erblasen, No. 1, gegen Melton mit heisser Luft erblasen, No. 1.

(Yorkshirer Eisen.)

Mittleres Verhältniss der Festigkeit 1000:809

Mittleres Verhältniss, dem Drucke zu widerstehen 1000:858.

Der Elasticitätsmodulus bei allen Eisensorten ist berechnet, aber blos in einigen Fällen unter den Resultaten aufgeführt worden.

Relative Festigkeit des durch heisse und kalte Luft erblasenen Eisens, um einem Bruche in der Quere bei verschiedenen Temperaturgraden zu widerstehen.

Mit kalter Luft erblasenes 949,6 bei 32°; mit heisser 919,7.

Durchschnittszahl.

Verhältniss der Festigkeit 1000:977,6.

Kraft, dem Drucke zu widerstehen 1000:1039.

Mit kalter Luft erblasenes 748,1 bei 191°; mit heisser 823,6.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass das mit kalter Luft erblasene vom 32° bis zu einer im Dunkeln bemerklichen Blutrothhitze an Festigkeit verlor, wie 949,6 zu 723,1, während bei dem mit heisser Luft erblasenen die Festigkeit nicht so sehr abnimmt, indem sie 917,7 am Gefrierpuncte, und 829,7 beträgt, wenn es im Dunkeln bemerklich roth ist.

Bei allen frühern Versuchen über den Bruch des Gusseisens in die Quere wurde angenommen, dass die Elasticität bis zu einem Drittel des Gewichts, wodurch es zerbrochen wurde, unverändert bliebe. Bei Fortsetzung dieser Versuche wurden jedoch Abweichungen hiervon wahrgenommen und Resultate, ganz verschieden von denen, die allgemein angenommen sind, bemerkt. Es fand sich, dass ein Siebentel und in einigen Fällen ein Achtel des Gewichts, wodurch es zerbrochen wird, hinreichte, um eine bleibende Biegung zu erzeugen. Diese Thatsachen veranlassten eine ausgedehnte Reihe von Versuchen, vornehmlich um zu bestimmen, welche Last nothwendig sei, um eine bleibende Biegung zu bewirken; und ob ein solches Gewicht, wenn es eine unbestimmte Zeit angehängt bliebe, die Stange zerbrechen würde. Es wurde ein Gegenstand von

grosser Wichtigkeit, zu wissen, ob ein Gewicht, das einmal die Elasticität vermindert hatte, wenn es daran hängen bliebe, die Beugung vermehren würde. Die Frage war daher: Bis zu welchem Grade kann Gusseisen beladen werden, ohne seine Sicherheit zu gefährden? Um diese Frage zu lösen, wurden zehn mit heisser und kalter Luft erblasene Stangen, die verschieden beladen waren, auf einen Rahmen gebracht, um den Betrag der Beugung in bestimmten Perioden kennen zu lernen und zu bestimmen, was nothwendig sei, um die Stangen vermittelst ihrer Lasten zu zerbrechen.

	Zolle.
Bei dem mit kalter Luft erblasenen nahm bei einer Last von 280 Pf. die Beugung in 103 Tagen zu von	1,025 bis 1,033
Desgl. mit heisser Luft erblasenes von	1,173 bis 1,197.
Bei dem mit kalter Luft erblasenen bei einer Last von 336 Pf. nahm die Beugung in 105 Tagen zu von	1,344 bis 1,366
Bei dem mit heisser erblasenen von	1,573 bis 1,627.
Bei dem mit kalter erblasenen nahm bei einer Last von 392 Pf. die Beugung in 108 Tagen zu von	1,786 bis 1,843
Bei dem mit heisser erblasenen von	1,891 bis 1,966.

Bei dem mit kalter Luft erblasenen nahm die Beugung bei einer Last von 448 Pf. immer zu, und es brach endlich, nachdem es das Gewicht 35 Tage ausgehalten hatte. Alle mit heisser Luft erblasene Stangen brachen, während sie mit dem obigen Gewichte, 448 Pf., belastet wurden.

Fairbairne äusserte, dass alle Eisensorten aus denselben Materialien und unter denselben Umständen erzeugt worden wären. Es waren 50 Sorten Eisen.

Cottam warf einige Fragen in Betreff der Elasticität auf. Dr. Young und Tredgold hätten gefunden, dass die Festigkeit des Materials nachgeben würde, wenn es über seine elastische Kraft beladen würde. Er wünschte zu wissen, ob die Lasten über oder unter 850 Pf. auf den Fuss betragen hätten. Fairbairne äusserte, dass einige von den Lasten darüber, einige darunter betragen hätten, und dass ein Gewicht von 280 Pf. eine bleibende Biegung einer Stange von einem

Zoll ins Gevierte erzeugte. Der Präsident bemerkte, dass man sich auf die Berechnung hinsichtlich der elastischen Kräfte kaum verlassen könnte. Fairbairne äusserte als Antwort auf eine andere Frage, dass das mit kalter Luft erblasene Eisen biegsamer wäre und besser geeignet, den Druck zu ertragen, dass aber alle Resultate hinsichtlich des Druckes aus Berechnungen hergeleitet worden wären, die sich auf das mit kalter Luft erblasene Eisen gründeten. Fairbairne bemerkte, dass das krystallinische Ansehen des heiss erblasenen feiner sei als in kalt erblasenem. Es wären keine Versuche über den Verlust beim Umschmelzen, eben so wenig mit Stabeisen, alle mit Gusseisen angestellt worden. Es fand noch eine Unterhaltung über das eigenthümliche Aussehen zerbrochener Stangen statt. Der Präsident bemerkte, dass, wenn eine rechtwinklige Stange irgend einer Substanz entweder dem Bruche oder der Beugung auf einige Zeit ausgesetzt werde, das Aussehen derselben ähnlich sei; diess sei aus den Versuchen bekannt, die mit Glas vermittelst polarisirten Lichtes angestellt worden wären. Fairbairne stimmte bei, indem er sagte, dass die Krystalle immer am Rande dichter wären als in der Mitte. Webster fragte, ob das Elasticitätsgewicht immer geringer als ein Drittel des Gewichts sei, wodurch das Eisen zerbrochen werde. Fairbairne sagte, immer sei es geringer — und nachher erwiderte er auf eine Frage von Guest, dass das mit heisser Luft erblasene schottische Eisen in Vergleich mit dem mit kalter erblasenen verhältnissmässig eine grössere Festigkeit zeige, dass sie aber mit dem südwalliser Eisen keine Versuche angestellt hätten. Es wäre eine bemerklich bleibende Biegung von 280 Pf. an, indem die Versuche 5 bis 10 Minuten lang gedauert hätten, und dass es möglich sei, die Beugung bis auf $\frac{1}{1000}$ eines Zolles zu erkennen. — Webster sagte, man habe gefunden, dass die erste Biegung von dem Zerbrechen der obersten Kruste herrührte und dass nach der ersten bleibenden Biegung bis zu der Grenze der Elasticität die Beugung genau mit dem Gewichte zunehme. Es folgte noch eine weitere Unterhaltung, an der Smith und Andere Theil nahmen, als Guest sich darüber äusserte, wie angemessen es sei, diese Untersuchungen noch weiter fortzusetzen, worein der Präsident willigte und andeutete, dass der Aus-

schuss der Section eine Empfehlung dieser Art an den Gesammtausschuss erlassen möge.

---

4) *Ueber die Zusammensetzung der Salze.*

Von

GRAHAM.

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of science, third ser., No. 68. October 1837. S. 396.)

In der zu Liverpool versammelten brittischen Gesellschaft zur Erweiterung der Wissenschaften theilte Prof. Graham seine Ansichten über die unorganischen Salze mit, und besonders über die Function, welche das Wasser als ein Element ihrer Zusammensetzung ausübt. Er war bei der Versammlung der Gesellschaft zu Dublin ersucht worden, bei einer künftigen Versammlung über den jetzigen Standpunct unserer Kenntniss von den salinischen Körpern Bericht zu erstatten, und man vernahm, dass seine Mittheilung an die Section in der Absicht gemacht worden war, sich der ihm auferlegten Pflicht zu entledigen.

Er entwickelte mit einiger Ausführlichkeit seine Ansichten in Betreff der Zusammensetzung der Salze. Die wasserhaltigen Säuren sind ohne Zweifel Salze, welche Wasser als Base enthalten, und sie entsprechen auf eine merkwürdige Weise den Salzen, die als Basis Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd oder irgend ein anderes mit Magnesia isomorphes Oxyd enthalten. Daher gehört Wasser als Basis zu der Magnesiaclasse der Oxyde. Die sauren Salze haben zwei Basen, deren eine Wasser ist. Sie sind Doppelsalze und entsprechen den Doppelsalzen derselben Säuren, welche Magnesia, Kupferoxyd u. s. w. enthalten. So ist das sogenannte doppeltoxalsaure Kali wirklich ein oxalsaures Doppelsalz mit Wasser und Kali und entspricht in seiner Zusammensetzung dem oxalsauren Doppelsalze von Kupfer und Kali, wie sich bei Vergleichung ihrer Formeln ergiebt:

$$\dot{K}\,\ddot{C}\,\dot{H}\,\ddot{C}\,\dot{H}_2, \text{ und}$$

$$\dot{K}\,\ddot{C}\,\dot{C}u\,\ddot{C}\,\dot{H}_2.$$

Graham sucht durch seine Untersuchungen zu beweisen, dass alle Salze in der Zusammensetzung neutral sind, ausgenommen gewisse namhaft gemachte Classen. Eine dieser Classen macht die phosphorsauren Salze aus, von denen es drei Arten giebt, die 1, 2 und 3 Atome Basis auf ein Atom Säure enthalten und für die die Namen monobasische, bibasische und tribasische phosphorsaure Salze vorgeschlagen worden, statt der alten Namen metaphosphorsaure, pyrophosphorsaure und phosphorsaure Salze. In einigen der tribasischen phosphorsauren Salze sind alle drei Atome Basis verschieden wie bei dem mikrokosmischen Salze, in dem 1 Atom Natron, Ammoniak und Wasser, alle zusammen mit einem Atom Phosphorsäure verbunden sind. Von den arseniksauren Salzen giebt es blos eine Classe, nämlich die tribasische. Es ist gleichfalls wahrscheinlich, dass die phosphorigsauren Salze alle tribasisch sind. Alle andere jetzt bekannte Classen von Salzen aber, wie die schwefelsauren, salpetersauren u. s. w., sind monobasische. Bei denjenigen Verbindungen, welche jetzt basische Salze genannt werden, ist nach Graham's Untersuchung wirklich blos ein Atom Basis mit einem Atome Säure verbunden. Bei den gewöhnlichen neutralen Salzen, wie z. B. dem salpetersauren Kupferoxyd, sind mehrere Atome Wasser mit dem Salze verbunden, die für Krystallwasser gehalten werden, die aber Graham als wesentlichen Bestandtheil annimmt. Jetzt ist es einleuchtend, dass Metalloxyde die Stelle dieses als wesentlichen Bestandtheil dienenden Wassers vertreten können, und auf diese Weise können basische Salze erzeugt werden. So ist z. B. das sogenannte basisch salpetersaure Kupferoxyd wirklich ein salpetersaures Wasser mit drei Atomen Kupferoxyd, die mit dieser Verbindung statt des Krystallwassers vereinigt sind. Das salpetersaure Wasser oder die Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., das salpetersaure Kupferoxyd und das basisch salpetersaure Kupferoxyd sind alle von ähnlicher Zusammensezzung und werden durch analoge Formeln dargestellt, nämlich

$$\dot{H}\,\ddot{\dot{N}}\,\dot{H}_3,$$

$$\dot{Cu}\,\ddot{\dot{N}}\,\dot{H}_3,$$

$$\dot{H}\,\ddot{\dot{N}}\,\dot{Cu}_3.$$

Diese Formeln erläutern die Neutralität der Salze nach

ihrer Zusammensetzung. In jedem derselben ist nur ein Atom Oxyd in dem Verhältniss von Basis zur Säure (was dadurch ausgedrückt wird, dass sein Zeichen auf die linke Seite des Zeichens für die Säure gesetzt wird); während in jedem Salze drei Atome Oxyd in einem andern und gänzlich verschiedenen Verhältnisse zur Säure stehen. Gewisse Salze scheinen die Fähigkeit zu besitzen, sich mit wasserfreien Säuren zu verbinden, und dann wird eine neue Ordnung salinischer Verbindungen erzeugt. Das schwefelsaure Kali und das Kaliumchlorid absorbiren wasserfreie Schwefelsäure ohne Zersetzung, wie diess von H. Rose bewiesen worden ist. Das rothe chromsaure Kali ist Rose's Salzen analog, aber constanter. Es ist nicht ein wahres Bichromat von Kali, sondern eine binäre Verbindung von Chromsäure mit dem neutralen chromsauren Kali ohne Wasser. Das rothe chromsaure Kali ist daher keine Ausnahme von dem Gesetze, dass alle Salze in der Zusammensezzung neutral sind. Es ist eine ganz bekannte Sache, dass alle gewöhnlichen Ammoniaksalze ein Atom Wasser enthalten, welches einen Theil der Basis ausmacht, und dass man sie so darstellen kann, als enthielten sie das Oxyd eines hypothetischen Radicals Ammonium. Graham betrachtet das Wasser als die wahre Basis dieser Salze, und seiner Ansicht nach ist das Ammoniak selbst keine Base, sondern gehört zu einer Classe von Körpern, welche basische Adjuncte genannt werden können, die es zulassen, dem Oxyde des Wasserstoffes oder den Metalloxyden, den einzigen wirklichen Basen, beigegeben zu sein. So ist das schwefelsaure Ammoniak wirklich schwefelsaures Wasser mit Ammoniak, als einem basischen Adjuncte. Die schwefelweinsauren Salze enthalten schwefelsaures Wasser, mit ölbildendem Gase, als einem basischen Adjuncte. Jetzt kann die Natur der Zusammensetzung, welche die Verbindungen trockner Salze mit Ammoniak haben, erklärt werden. Bei diesen Verbindungen vertritt das Metalloxyd die Stelle des basischen Wassers in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen. So verbindet sich Wasserstoffchlorid (Salzsäure) mit einem Atom Ammoniak, Kupferchlorid gleichfalls und in keinem von beiden Fällen kann das Ammoniak durch Hitze ausgetrieben oder ausgeschieden werden. Diese Verbindungen werden durch analoge Formeln dargestellt:

$$N\,H_3\,H\,Cl, \text{ und}$$
$$N\,H_3\,Cu\,Cl.$$

Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt bei einer hohen Temperatur ein halbes Atom Ammoniak und hält es vermittelst einer äusserst kräftigen Verwandtschaft fest. Es ist sonderbar, dass unter ähnlichen Umständen Vitriolöl oder schwefelsaures Wasser dieselbe Menge Ammoniak absorbirt, wodurch das doppeltschwefelsaure Ammoniak erzeugt wird. Die beiden Producte haben dieselbe Zusammensetzung. Das basische Adjunct, Ammoniak, gehört in dem einen Falle dem Kupferoxyd und in dem andern dem Wasserstoffoxyde an. Beide sind Doppelsalze und können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\dot{Cu}\,\ddot{\bar{S}} + N\,H_3\,\dot{Cu}\,\ddot{\bar{S}}, \text{ und}$$
$$\dot{H}\,\ddot{\bar{S}} + N\,H_3\,\dot{H}\,\ddot{\bar{S}}.$$

Auf diese Weise erhellt, dass die gewöhnlichen Ammoniaksalze, welche Wasser enthalten, eine besondere Classe einer ausgedehnten Ordnung von Salzen ausmachen, da die Stelle des Wassers durch Kupferoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und viele andere Körper vertreten werden kann. Viele von diesen Verbindungen können noch eine Dosis Ammoniak annehmen, die jedoch nur schwach zurückgehalten wird und zu dem Salze in dem nämlichen Verhältnisse steht, wie das Krystallwasser.

Bei der Erörterung, die über Graham's Mittheilung stattfand, stellte Richard Phillips die Ansicht auf, dass der Unterschied zwischen Wasser als Bestandtheil und Wasser als Basis aus dem bekannten Gesetze sich ergiebt, dass, wenn ein Princip sich mit mehr als einem Atome mit einem andern Principe verbindet, das erste Atom vermittelst stärkerer Verwandtschaftsbande festgehalten wird als die andern. G. Bird konnte nicht begreifen, wie das Wasser als eine Basis betrachtet werden könne, und stellte die Frage auf, welche Ansicht Graham von der Function des Atoms Wassers im Vitriolöl und im Aetzkali habe. — Faraday drückte sein Vergnügen darüber aus, dass solche verschiedene Meinungen über einen so interessanten Gegenstand zum Vorschein kämen und sogar durch starke Gründe unterstützt werden könnten; denn höchst wahrscheinlich würde durch das Zusammentreffen dieser

verschiedenen Meinungen die Wahrheit endlich zu Tage gefördert werden. Er warnte auch die Chemiker vor der Ansicht, als böte das elektrische Verhalten in jedem Falle einen entscheidenden Beweis dafür dar, was eine Basis und was eine Säure sei. Johnston stimmte in Faraday's Bemerkung ein und äusserte, dass er sich sehr zu den theoretischen Ansichten in Bezug auf die Zusammensetzung der Salze hinneigte, welche Graham aufgestellt hätte. Kane äusserte einige Bemerkungen über denselben Gegenstand und machte Einwendungen gegen einige Aeusserungen Graham's. Auf diese erwiderte der Letztere ganz kurz, worauf die Verhandlungen geschlossen wurden.

---

5) *Künstlicher Rubin.*

Durch Schmelzen von Thonerde (Ammoniakalaun mit Zusatz von einigen Hunderttheilen chromsauren Kali's) vor dem Knallgasgebläse, oder vor einer mit Sauerstoffgas angefachten Alkoholflamme, ist es Herrn Gaudin gelungen, den Rubin künstlich nachzubilden. Die geschmolzenen Kügelchen besassen zum Theil Form, Härte und Spaltbarkeit des Rubins.

Nach Malaguti's Analysen enthielten sie 97 Thonerde, 1 Chromoxyd und 2 Kieselerde und Kalk, wie der natürliche Rubin.

Bürgen für diese Angaben sind die Herren Berthier und Becquerel.